

558088

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/003229 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/10, 23/26, 51/06, C08F 8/00, 255/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009708
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 8 日 (08.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-193709 2003 年 7 月 8 日 (08.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東燃化学株式会社 (TONEN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058572 東京都港区海岸一丁目 1 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾崎 裕之 (OZAKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2110045 神奈川県川崎市中原区上新城 2-1 4-2 3 A-6 0 6 Kanagawa (JP). 堀井 政利 (HORII, Masatoshi) [JP/JP]; 〒1430016 東京都大田区大森北 6-2 4-3-4 0 3 Tokyo (JP). 西田 光宏 (NISHIDA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒2240023 神奈川県横浜市都筑区東山田 2-1 0-1 8 Kanagawa (JP). 若林 秀哲 (WAKABAYASHI, Hideaki) [JP/JP]; 〒2240023 神奈川県横浜市都筑区東山田 2-1 0-1 Kanagawa (JP). 今西 邦彦 (IMANISHI, Kunihiro) [JP/JP]; 〒2270048 神奈川県横浜市青葉区柿の木台 3 9-8 Kanagawa (JP). 植木 聡 (UEKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒1430023 東京都大田区山王 2-6-6-3 0 4 Tokyo (JP). 鈴木 貞勝 (SUZUKI, Sadakatsu) [JP/JP]; 〒3320015 埼玉県川口市川口 5-6-2 3-2 0 1 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 河備健二 (KAWABI, Kenji); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EMULSION COMPOSITION OF MODIFIED POLYPROPYLENE

(54) 発明の名称: 変性ポリプロピレンの乳化組成物

(57) Abstract: An emulsion composition of a modified polypropylene. It can have exceedingly improved emulsion stability because the modified polypropylene used has extremely high solubility in solvents and is easily emulsifiable. The modified-polypropylene emulsion composition comprises water and a modified polypropylene dispersed and emulsified therein, and is characterized in that the modified polypropylene has a racemic diad content [r] of 0.12 to 0.88 and has hydrophilic functional groups in a number of 0.5 or larger on the average per molecular chain of the polypropylene.

(57) 要約: 溶剤への溶解度が非常に高く、容易に乳化できる変性ポリプロピレンを用いることにより、乳化安定性を格段に向上しうる変性ポリプロピレンの乳化組成物を提供する。変性ポリプロピレンを水中に分散させ乳化した変性ポリプロピレンの乳化組成物であって、変性ポリプロピレンは、ラセミダイアド分率 [r] が 0.12 ~ 0.88 のポリプロピレン 1 分子鎖当り親水性官能基を平均 0.5 個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

WO 2005/003229 A1

明 細 書

変性ポリプロピレンの乳化組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、変性ポリプロピレンの乳化組成物に関し、さらに詳しくは、溶剤に対する溶解度が非常に高く、容易に乳化できる変性ポリプロピレンを用いることにより、乳化安定性を格段に向上させた変性ポリプロピレンの乳化組成物に関する。

背景技術

- [0002] 最近、塗料だけでなく、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インク、接着剤、相溶化剤及びそれらの中間原料としても変性ポリプロピレンの使用が盛んに検討されており、そのために安定なポリマー溶液が求められている。
- [0003] しかしながら、従来のポリプロピレンで乳化物を作る際には、立体規則性が高いため有機溶媒に対する溶解度が低く、安定な乳化物を得るためには低濃度のポリマー溶液を使用せざるを得なかった。その結果、乳化の最終段階で大量の溶媒を留去する必要があるなど製造コストの増加につながっていた。また、このようなコストアップを避けるため、高濃度のポリプロピレン溶液を使用する方法も考えられるが、この場合は分散不良を発生しやすいという問題がある。そこで、有機溶媒に対する溶解度を上げるために、ポリプロピレンを塩素化する方法が提案されている(特許文献1参照)。しかしながら、この方法は、塩素を含有するため環境負荷の低減が困難であるといった問題点が有る。
- [0004] ポリプロピレンを乳化する方法には、先ずポリプロピレンを変性し、これを水中に分散、乳化した後、溶媒を留去する方法がある。しかしながら、この方法で乳化しても変性ポリプロピレンの結晶性が高いと、有機溶媒に対する溶解度が低いので、上記の問題は解決されない。また、結晶性を有する変性ポリプロピレンを熔融状態で乳化する方法があるが、熔融するには高温に加熱せざるを得ないため、ポリプロピレンが劣化し、性能に悪影響を及ぼす恐れがある。
- [0005] さらに、水中に分散したポリプロピレンに対し、変性剤モノマーをラジカルで反応させる方法も提案されているが(例えば、特許文献2参照)、この方法では水中に変性

剤モノマーの単独重合物が大量に生成し、非効率であるといった問題がある。

[0006] 特許文献1: 特開平1-256556号公報(特許請求の範囲)

特許文献2: 特開平6-80844号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、上記のような状況に鑑み、溶剤への溶解度が非常に高く、容易に乳化できる変性ポリプロピレンを用いることにより、乳化安定性を格段に向上しうる変性ポリプロピレンの乳化組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ラセミダイアド分率[r]が特定範囲にあるポリプロピレンに、親水性官能基を特定量導入した変性ポリプロピレンは、有機溶媒に対する溶解度が高く、従って高濃度の溶液から乳化することができるので、乳化後の溶媒留去を容易に行うことができることから上記の問題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明の第1の発明によれば、変性ポリプロピレンを水中に分散させ乳化した変性ポリプロピレンの乳化組成物であって、変性ポリプロピレンは、ラセミダイアド分率[r]が0.12〜0.88のポリプロピレン1分子鎖当り親水性官能基を平均0.5個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物が提供される。

[0010] また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が5g以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物が提供される。

[0011] 本発明の好ましい実施態様としては、次のものが包含される。

(1) 本発明の第1の発明において、ポリプロピレン及び／又は変性ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]が、0.51〜0.88であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(2) 本発明の第1の発明において、変性ポリプロピレンが、親水性官能基をポリプロピレン1分子鎖当り平均1個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレン

ンの乳化組成物。

(3) 上記(2)において、変性ポリプロピレンの親水性官能基が、OH、PO(OH)、COOH、NR₂ (RはH、又はC₁₋₁₀のアルキル)、CN、SO₃H、SO₃M (Mはアルカリ金属)、COOM、又はOCOR (Rは前記と同じ)から選択される1種以上であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(4) 上記(2)において、変性ポリプロピレンの親水性官能基が、COOH、SO₃H、又はSO₃M (Mはアルカリ金属)から選択される1種以上であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(5) 本発明の第2の発明において、ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が10g以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(6) 上記(5)において、ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が15g以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(7) 本発明の第1又は第2の発明において、ポリプロピレンが、常温のIR測定においてポリプロピレンの結晶部に由来する吸収ピークが観測されないものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(8) 上記(7)において、さらに、973cm⁻¹、又は962cm⁻¹、及び977cm⁻¹に吸収ピークが観測されるものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(9) 上記(7)又は(8)において、ポリプロピレンの結晶部に由来する吸収ピークが、770、842、870、998、及び1022cm⁻¹であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(10) 金属錯体触媒を用いて重合したポリプロピレンと、親水性官能基を有する変性剤モノマーとをラジカル反応させて得られた変性ポリプロピレンを水に分散し、乳化させることを特徴とする、本発明の第1又は第2の発明に係る変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(11) プロピレンと、親水性官能基を保護基で保護した変性剤モノマーを金属錯体触媒で共重合させて得られた変性ポリプロピレンを水に分散し、乳化させることを特徴と

する、本発明の第1又は第2の発明に係る変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(12) 上記(10)又は(11)において、金属錯体触媒が、バナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなることを特徴とする、変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(13) ポリプロピレンを変性後、変性ポリプロピレンの親水性官能基を中和及び／又は鹼化し、水に分散し乳化させることを特徴とする、上記(10)又は(11)の変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(14) 第1又は第2の発明に係る変性ポリプロピレンの乳化組成物を含有してなる接着剤、インキ、塗料、プライマー、シーリング剤、表面改質剤、コーティング剤、又は粘着剤。

発明の効果

- [0012] 本発明の変性ポリプロピレンの乳化組成物は、ラセミダイアド分率[r]が特定の範囲にあるポリプロピレンに親水性官能基を平均0.5個以上有する変性ポリプロピレンを用いているために、変性ポリプロピレン溶液が高濃度であっても容易に乳化することができる。この結果、乳化した後の溶媒留去が容易で、乳化組成物を効率的に製造できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 以下、本発明の変性ポリプロピレンの乳化組成物、その製造方法について、各項目毎に詳細に説明する。

[0014] 1. ポリプロピレンの製造

本発明において、上記変性ポリプロピレンのベースとなるポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]が0.12〜0.88の範囲になる方法であれば、特に限定されない。通常は、均一系の金属錯体触媒を用い、ベンゼン、トルエン、キシレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、エチルシクロヘキサン、THF等の溶媒中でプロピレンを重合して製造される。

- [0015] 均一系の金属錯体触媒とは、有機金属化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒であるか、酸素、窒素等のヘテロ原子を含む有機化合物と遷移金属からなる

金属錯体であり、例えば、

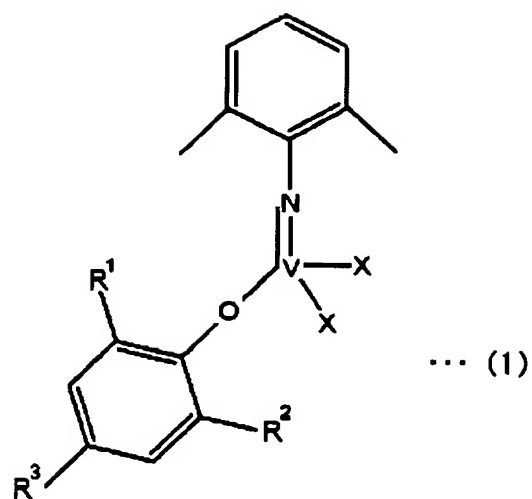
- (i) バナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒、
- (ii) チタン、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも1つを有する化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒、
- (iii) チタン、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を2つとハロゲンまたはアルキル基を有する錯体と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒、
- (iv) ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒、
- (v) Ti, Zr, Hfのアルコキシ錯体、アルキルアミド錯体、アセチルアセトン錯体からなる群から選ばれる少なくとも1つの錯体とアルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒が挙げられる。

[0016] 上記(i)のバナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒において、バナジウム錯体としては、例えば、Makromol. Chem. 180, 57-64(1979)に記載されている触媒が挙げられる。

具体的には、 VOCl_3 、 VCl_4 、 $\text{V}(\text{アセチルアセトナート})_3$ 、 $\text{V}(\text{2-メチル-1, 3-ブタンジオナート})_3$ 、 $\text{V}(\text{1, 3-ブタンジオナート})_3$ 、 $\text{VO}(\text{アセチルアセトナート})_2$ 、 $\text{VOCl}_2(\text{アセチルアセトナート})$ 、 $\text{VOCl}(\text{アセチルアセトナート})_2$ 、 $\text{VO}(\text{OR})_3$ 、等が挙げられる。その他、アルキルイミド、或いはアリールイミドなどの配位子を有する一般式(1)及び(2)のようなバナジウム化合物も挙げられる。

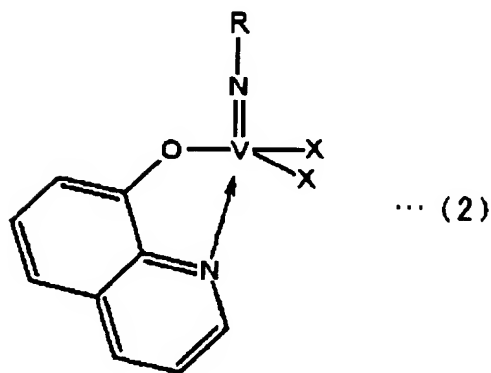
[0017] 有機アルミニウム化合物としては、例えばジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムハライド類；メチルアルミノキサン等のアルミノキサン類が挙げられる。

[0018] [化1]



[0019] 式(1)中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1～10の炭化水素基、または炭素数1～8のアルコキシ基； R^1 ～ R^3 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示す。

[0020] [化2]



[0021] 式(2)中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1～10の炭化水素基、または炭素数1～8のアルコキシ基；Rは、炭素数1～4のアルキル基を示す。

上記成分の使用量は、プロピレン1モル当り、バナジウム錯体が 1×10^{-5} ～0.1モル、好ましくは 1×10^{-4} ～ 5×10^{-2} モルであり、有機アルミニウム化合物が 1×10^{-4} ～0.1モル、好ましくは 5×10^{-3} ～0.05モルである。

[0022] また、(i)の触媒には、必要に応じて電子供与体を添加することもでき、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン

酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。電子供与体の使用量は、バナジウム錯体1モルに対して0.01〜20モルである。

[0023] 重合反応は、 $-100\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で0.5〜50時間、好ましくは $-90\sim 50^{\circ}\text{C}$ で1〜30時間、さらに好ましくは $-80\sim 30^{\circ}\text{C}$ で1〜15時間行われる。得られるポリプロピレンの分子量、分子量分布及び収量は、反応温度及び反応時間をコントロールすることにより調節できる。

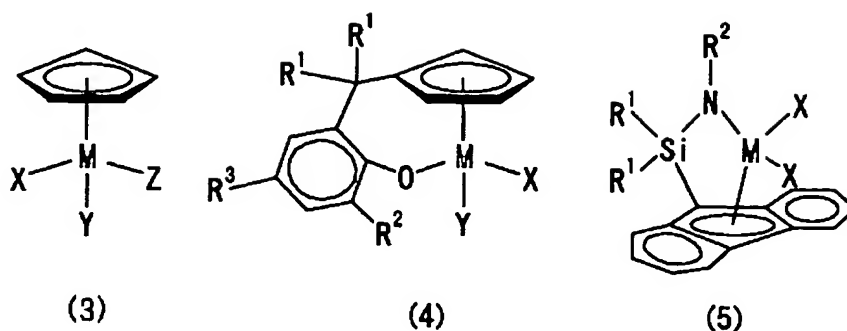
[0024] 前記(ii)の触媒において、チタン、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも1つ有する化合物としては、一般式(3)〜(5)に示すような化合物が挙げられる。例えば、一般式(3)で表される化合物としては、 $\text{CpTi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{O} \cdot \text{iPr})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{O} \cdot \text{tBu})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Et-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Pr-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-tBu-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(iPr-O)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(t-Bu-O)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(3\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})\text{Cl}_2$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ 、等が挙げられる。

[0025] 一般式(4)で表される化合物としては、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OTiCl}_2$ 、 $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C})\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(5\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-tBu-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-Me-5-tBu-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-tBu-5-Me-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、等が挙げられる。

[0026] 一般式(5)で表される化合物としては、 $\text{MeNSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{tBuNSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{tBuNSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{tBuNSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiMe}_2$ 、等が挙げられる。

上記の具体例には、TiをZr、Hfに代えた化合物も具体例に挙げることができる。

[0027] [化3]



[0028] 式(3)～(5)中、MはTi、Zr、Hfのいずれかを、X、Y、Zは、F、Cl、Br、若しくはIから選択されるハロゲン、C₁₋₈の脂肪族炭化水素基、そのアルコキシ基、置換基を有しても良いC₆₋₁₄の芳香族炭化水素基、そのアルコキシ基；R¹～R³は、C₁₋₈の脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いC₆₋₁₄の芳香族炭化水素基を示す。R¹～R³及びX、Y、Zは、それぞれ同時に同じであっても、異なっても良い。

[0029] アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、及びこれらアルミノキサン中の未反応アルミニウム化合物を除去・精製した乾燥アルミノキサン等が挙げられる。なお、アルミノキサン類の代りにトリフェニルボラン、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリフェニルメチルトリスペンタフルオロボレート等のホウ素化合物を単独で、あるいはトリアルキルアルミニウムやアルキルアルミニウムハライドのような有機アルミニウム化合物を組み合わせ用いることができる。さらに、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

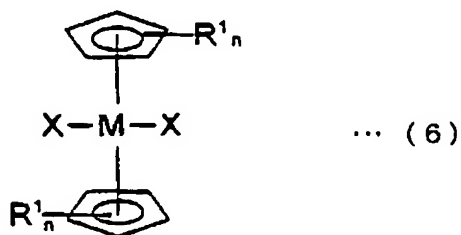
[0030] チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジェニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基を少なくとも1つ有する化合物の使用量は、プロピレン1モル当たり、 1×10^{-8} ～0.1モル、好ましくは 1×10^{-7} ～ 5×10^{-2} モルであり、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物が 1×10^{-8} ～0.1モル、好ましくは 1×10^{-7} ～0.05モルである。

重合反応は、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で0.5～100時間、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ で1～50時間行われる。

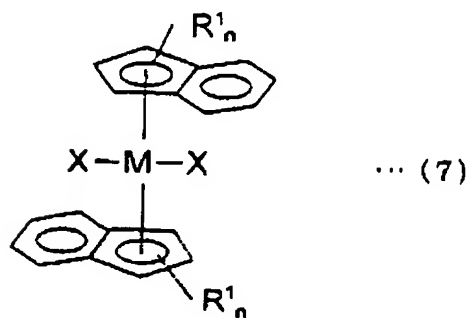
[0031] 前記(iii)のチタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を2つとハロゲンまたはアルキル基を有する錯体と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒において、該錯体は、2つのシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体が架橋されていなくても架橋されていてもよい。

[0032] 非架橋性メタロセン化合物としては、例えば、一般式(6)～(8)で示される化合物が挙げられる。

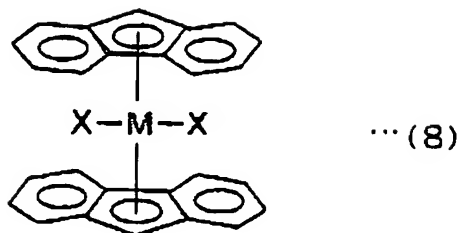
[0033] [化4]



[0034] [化5]



[0035] [176]



[0036] 式(6)～(8)中、 R^1 は、水素原子もしくは炭素数1～8の脂肪族、芳香族及び脂環式の炭化水素基の置換基、又は SiR_3 (R は炭素数1～5のアルキル基、芳香族基、又は脂環式の置換基を示し、同時に同じでも異なっても良い)を示し、 X は、ハロゲン、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基を示す。 M は、Ti、Zr、Hfのいずれかの金属である。 n は1～3の整数を示す。

[0037] なお、一般式(7)～(8)のインデニル基、フルオレニル基のフェニル基には置換基があってもよいが、一架橋のシクロペンタジエニル、フルオレニルあるいはその誘導体、同じく一架橋のビスインデニルあるいはその誘導体のような配位子を有する化合物は、結晶性の高いポリプロピレンの製造用に開発されたものであるため、本発明において用いても十分な効果が期待できず好ましくない。

[0038] 一般式(6)～(8)で表される非架橋型メタロセン化合物は、各シクロペンタジエニル基が1～4個の置換基で置換された置換体、好ましくは1～3個の置換基で置換された置換体である。置換基が全くないもの、または置換基が5個ある置換体を用いるとアタクチックポリプロピレンしか得られないので好ましくない。

[0039] 各シクロペンタジエニル基が置換基を1個有する1置換体の具体例としては、例えば、(メチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(メチルシクロペンタジエニル)₂ZrBr₂、(エチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(エチルシクロペンタジエニル)₂Zr(メチル)₂、(イソプロピルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(イソプロピルシクロペンタジエニル)₂ZrI₂、(n-プロピルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(n-プロピルシクロペンタジエニル)₂Zr(フェニル)₂、(n-ブチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(i-ブチルシクロペンタジ

エニル)₂Zr(ベンジル)₂、(i-ブチルシクロペンタジエニル)₂Zr(メチル)₂、(s-ブチル
 シクロペンタジエニル)₂Zr(ベンジル)₂、(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(t
 -ブチルシクロペンタジエニル)₂ZrBr₂、(ネオペンチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂
 、(ネオペンチルシクロペンタジエニル)₂Zr(メチル)₂、(シクロペンチルシクロペンタジ
 エニル)₂ZrCl₂、(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(n-ヘキシルシクロ
 ペンタジエニル)₂ZrCl₂、(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂Zr(フェニル)₂、(シク
 ロヘキシルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂Zr
 (メチル)₂、(フェニルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(トリメチルシリルシクロペンタジ
 エニル)₂ZrCl₂、(トリフェニルシリルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(ジフェニルメチル
 シリルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(メチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(メチル
 シクロペンタジエニル)₂HfBr₂、(エチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(エチルシク
 ロペンタジエニル)₂Hf(メチル)₂、(イソプロピルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(イソ
 プロピルシクロペンタジエニル)₂HfI₂、(n-プロピルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(
 n-プロピルシクロペンタジエニル)₂Hf(フェニル)₂、(n-ブチルシクロペンタジエニル)
)₂HfCl₂、(i-ブチルシクロペンタジエニル)₂Hf(ベンジル)₂、(i-ブチルシクロペンタ
 ジエニル)₂Hf(メチル)₂、(s-ブチルシクロペンタジエニル)₂Hf(ベンジル)₂、(t-ブ
 チルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂HfBr₂、(ネオ
 ペンチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(ネオペンチルシクロペンタジエニル)₂Hf(
 メチル)₂、(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(シクロペンチルシクロペン
 タジエニル)₂HfCl₂、(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(n-ヘキシルシク
 ロペンタジエニル)₂Hf(フェニル)₂、(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、
 (シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂Hf(メチル)₂、(フェニルシクロペンタジエニ
 ル)₂HfCl₂、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(トリフェニルシリルシク
 ロペンタジエニル)₂HfCl₂、(ジフェニルメチルシリルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(
 メチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(メチルシクロペンタジエニル)₂TiBr₂、(エチル
 シクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(エチルシクロペンタジエニル)₂Ti(メチル)₂、(イソプ
 ロピルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(イソプロピルシクロペンタジエニル)₂TiI₂、(n-
 プロピルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(n-プロピルシクロペンタジエニル)₂Ti(フェ

ニル)₂、(n-ブチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(i-ブチルシクロペンタジエニル)₂Ti(ベンジル)₂、(i-ブチルシクロペンタジエニル)₂Ti(メチル)₂、(s-ブチルシクロペンタジエニル)₂Ti(ベンジル)₂、(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂TiBr₂、(ネオペンチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(ネオペンチルシクロペンタジエニル)₂Ti(メチル)₂、(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂Ti(フェニル)₂、(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂Ti(メチル)₂、(フェニルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(トリフェニルシリルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(ジフェニルメチルシリルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、等が挙げられる。

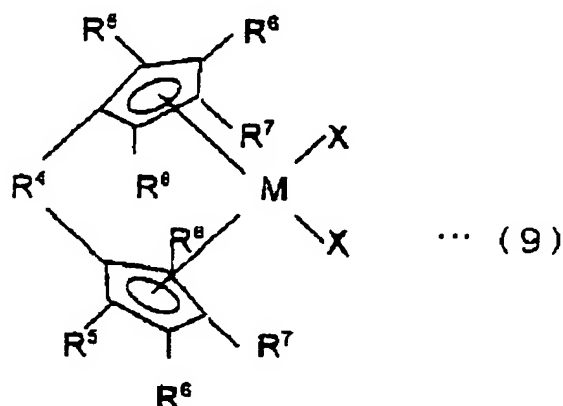
シクロペンタジエニル基が置換基を2個有する二置換体の具体例としては、例えば、(ジメチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(ジメチルシクロペンタジエニル)₂ZrBr₂、(メチルエチルシクロペンタジエニル)₂ZrI₂、(メチルプロピルシクロペンタジエニル)₂Zr(メチル)₂、(ジプロピルシクロペンタジエニル)₂Zr(フェニル)₂、(ジフェニルシクロペンタジエニル)₂Zr(ベンジル)₂、(インデニル)₂ZrCl₂、(ジメチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(ジメチルシクロペンタジエニル)₂HfBr₂、(メチルエチルシクロペンタジエニル)₂HfI₂、(メチルプロピルシクロペンタジエニル)₂Hf(メチル)₂、(ジプロピルシクロペンタジエニル)₂Hf(フェニル)₂、(ジフェニルシクロペンタジエニル)₂Hf(ベンジル)₂、(インデニル)₂HfCl₂、(ジメチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(ジメチルシクロペンタジエニル)₂TiBr₂、(メチルエチルシクロペンタジエニル)₂TiI₂、(メチルプロピルシクロペンタジエニル)₂Ti(メチル)₂、(ジプロピルシクロペンタジエニル)₂Ti(フェニル)₂、(ジフェニルシクロペンタジエニル)₂Ti(ベンジル)₂、(インデニル)₂TiCl₂、などが挙げられる。

[0040] 各シクロペンタジエニル基が置換基を3又は4個有する三又は四置換体の具体例としては、例えば、(トリメチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(インデニルメチル)₂ZrCl₂、(テトラメチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(フルオレニル)₂ZrCl₂、(トリメチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(インデニルメチル)₂HfCl₂、(テトラメチルシクロペンタ

ジエニル)₂HfCl₂、(フルオレニル)₂HfCl₂、(トリメチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(インデニルメチル)₂TiCl₂、(テトラメチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(フルオレニル)₂TiCl₂、等が挙げられる。

[0041] 一架橋型メタロセン化合物としては、例えば、一般式(9)で表される化合物が挙げられる。

[0042] [化7]



[0043] 一般式(9)中、R⁴は、二価の芳香族あるいは脂環式、脂肪族の炭化水素基、及び／又は二価の含酸素基、二価の含窒素基、二価の含珪素基のようなCとH以外の酸素、窒素、珪素等の異種元素を含んだ二価の基を表し、R⁵〜R⁸は、それぞれ水素原子若しくは炭素数1〜8の脂肪族炭化水素基を示し、同じであっても異なっても良い。また、両シクロペンタジエン環のR⁵〜R⁸のうち少なくとも一つは水素原子である。Xは、ハロゲン、炭素数1〜8の脂肪族炭化水素基、炭素数6〜10の芳香族炭化水素基を示す。Mは、Ti、Zr、Hfのいずれかの金属である。

[0044] 一架橋型メタロセン化合物の具体例としては、例えば、CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)₂ZrBr₂、(CH₃)₂Si(シクロペンタジエニル)(ジメチルシクロペンタジエニル)₂ZrBr₂、(C₆H₅)C(エチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、CH₂CH₂CH₂(エチルシクロペンタジエニル)(トリメチルシクロペンタジエニル)Zr(メチル)₂、CH₂CH₂(i-プロピルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(i-プロピルシクロペンタジエニル)₂ZrI₂、(CH₃)₂Si(n-プロピルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエ

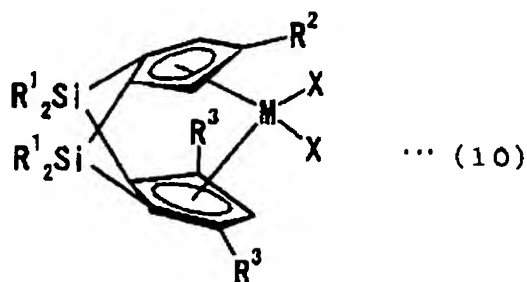
ニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(n-プロピルシクロペンタジエニル)₂Zr(フェニル)₂、(C₆H₅)₂Si(n-ブチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(i-ブチルシクロペンタジエニル)₂Zr(ベンジル)₂、CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)(i-ブチルシクロペンタジエニル)Zr(メチル)₂、(CH₃)₂Si(s-ブチルシクロペンタジエニル)₂Zr(ベンジル)₂、(CH₃)₂Si(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂ZrBr₂、(CH₃)₂Si(ネオペンチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(ネオペンチルシクロペンタジエニル)(ジメチルシクロペンタジエニル)Zr(メチル)₂、(CH₃)₂Si(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂ZrI₂、(CH₃)₂Si(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂Zr(フェニル)₂、(CH₃)₂Si(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂Zr(メチル)₂、(CH₃)₂Si(フェニルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)₂ZrBr₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)(ジエチルシクロペンタジエニル)₂ZrI₂、(CH₃)₂Si(メチルプロピルシクロペンタジエニル)₂Zr(メチル)₂、(CH₃)₂Si(ジプロピルシクロペンタジエニル)₂Zr(フェニル)₂、(CH₃)₂Si(ジフェニルシクロペンタジエニル)₂Zr(ベンジル)₂、CH₂CH₂CH₂(インデニル)₂ZrCl₂、(CH₃)₂Si(トリメチルシクロペンタジエニル)₂ZrCl₂、CH₂CH₂CH₂(インデニルメチル)₂ZrCl₂、(CH₃)₄Si₂(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ZrCl₂、CH₂CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ZrCl₂、CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)₂HfBr₂、(CH₃)₂Si(シクロペンタジエニル)(ジメチルシクロペンタジエニル)₂HfBr₂、(C₆H₅)C(エチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、CH₂CH₂CH₂(エチルシクロペンタジエニル)(トリメチルシクロペンタジエニル)Hf(メチル)₂、CH₂CH₂(i-プロピルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(i-プロピルシクロペンタジエニル)₂HfI₂、(CH₃)₂Si(n-プロピルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(n-プロピルシクロペンタジエニル)₂Hf(フェニル)₂、(C₆H₅)₂Si(n-ブチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(i-ブチルシクロペンタジエニル)₂Hf(ベンジル)₂、CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)(i-ブチルシクロ

ペンタジエニル)Hf(メチル)₂、(CH₃)₂Si(s-ブチルシクロペンタジエニル)₂Hf(ベン
 ジル)₂、(CH₃)₂Si(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(t-ブチルシ
 クロペンタジエニル)₂HfBr₂、(CH₃)₂Si(ネオペンチルシクロペンタジエニル)₂HfCl
₂、(CH₃)₂Si(ネオペンチルシクロペンタジエニル)(ジメチルシクロペンタジエニル)
 Hf(メチル)₂、(CH₃)₂Si(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(
 シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂HfI₂、(CH₃)₂Si(n-ヘキシルシクロペンタジ
 エニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂Hf(フェニル)₂、(C
 H₃)₂Si(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(シクロヘキシルシ
 クロペンタジエニル)₂Hf(メチル)₂、(CH₃)₂Si(フェニルシクロペンタジエニル)₂HfC
 l₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペ
 ンタジエニル)₂HfBr₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)(ジエチルシクロ
 ペンタジエニル)₂HfI₂、(CH₃)₂Si(メチルプロピルシクロペンタジエニル)₂Hf(メチル
)₂、(CH₃)₂Si(ジプロピルシクロペンタジエニル)₂Hf(フェニル)₂、(CH₃)₂Si(ジフェ
 ニルシクロペンタジエニル)₂Hf(ベンジル)₂、CH₂CH₂CH₂(インデニル)₂HfCl₂、(
 CH₃)₂Si(トリメチルシクロペンタジエニル)₂HfCl₂、CH₂CH₂CH₂(インデニルメチル
)₂HfCl₂、(CH₃)₄Si₂(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)Hf
 Cl₂、CH₂CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)HfCl₂、CH₂CH₂(
 メチルシクロペンタジエニル)₂TiBr₂、(CH₃)₂Si(シクロペンタジエニル)(ジメチルシ
 クロペンタジエニル)₂TiBr₂、(C₆H₅)C(エチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、CH₂C
 H₂CH₂(エチルシクロペンタジエニル)(トリメチルシクロペンタジエニル)Ti(メチル)₂
 、CH₂CH₂(i-プロピルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(i-プロピルシクロ
 ペンタジエニル)₂TiI₂、(CH₃)₂Si(n-プロピルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシ
 クロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(n-プロピルシクロペンタジエニル)₂Ti(フェ
 ニル)₂、(C₆H₅)₂Si(n-ブチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(i-ブチル
 シクロペンタジエニル)₂Ti(ベンジル)₂、CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)(i-
 ブチルシクロペンタジエニル)Ti(メチル)₂、(CH₃)₂Si(s-ブチルシクロペンタジエニ
 ル)₂Ti(ベンジル)₂、(CH₃)₂Si(t-ブチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si
 (t-ブチルシクロペンタジエニル)₂TiBr₂、(CH₃)₂Si(ネオペンチルシクロペンタジエ

ニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(ネオペンチルシクロペンタジエニル)(ジメチルシクロペンタジエニル)Ti(メチル)₂、(CH₃)₂Si(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(シクロペンチルシクロペンタジエニル)₂TiI₂、(CH₃)₂Si(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)₂Ti(フェニル)₂、(CH₃)₂Si(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(シクロヘキシルシクロペンタジエニル)₂Ti(メチル)₂、(CH₃)₂Si(フェニルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)₂TiBr₂、(CH₃)₂Si(ジメチルシクロペンタジエニル)(ジエチルシクロペンタジエニル)₂TiI₂、(CH₃)₂Si(メチルプロピルシクロペンタジエニル)₂Ti(メチル)₂、(CH₃)₂Si(ジプロピルシクロペンタジエニル)₂Ti(フェニル)₂、(CH₃)₂Si(ジフェニルシクロペンタジエニル)₂Ti(ベンジル)₂、CH₂CH₂CH₂(インデニル)₂TiCl₂、(CH₃)₂Si(トリメチルシクロペンタジエニル)₂TiCl₂、CH₂CH₂CH₂(インデニルメチル)₂TiCl₂、(CH₃)₄Si₂(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)TiCl₂、CH₂CH₂CH₂(メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)TiCl₂、等が挙げられる。

[0045] 二架橋型メタロセン化合物としては、例えば、一般式(10)で表される化合物が挙げられる。

[0046] [化8]



[0047] 式(10)中、R¹〜R³は、それぞれH若しくは炭素数1〜8の脂肪族炭化水素基を示す。Xは、ハロゲン、炭素数1〜8の脂肪族炭化水素基、炭素数6〜10の芳香族炭化水素基を示す。Mは、Ti、Zr、Hfのいずれかの金属である。R¹〜R³は、同時に同じであっても、異なっても良い。

[0048] 二架橋型メタロセン化合物の具体例としては、例えば、J. Am. Chem. Soc.、Vol. 121、No. 3、565(1999)に記載されている化合物が挙げられる。

具体的には、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)(\eta^6-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}_3)\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)\{\eta^6-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{CH}_3)\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_6\text{H}_5-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{HfCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}_3)\text{HfCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{TiCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}_3)\text{TiCl}_2$ 、等が挙げられる。

[0049] また、アルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物は、(i)及び(ii)で記載したものを用いることができる。

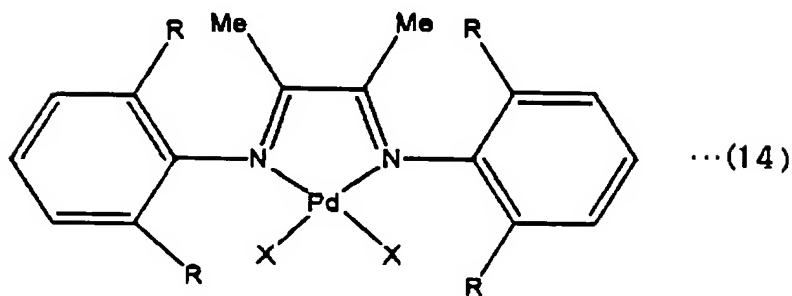
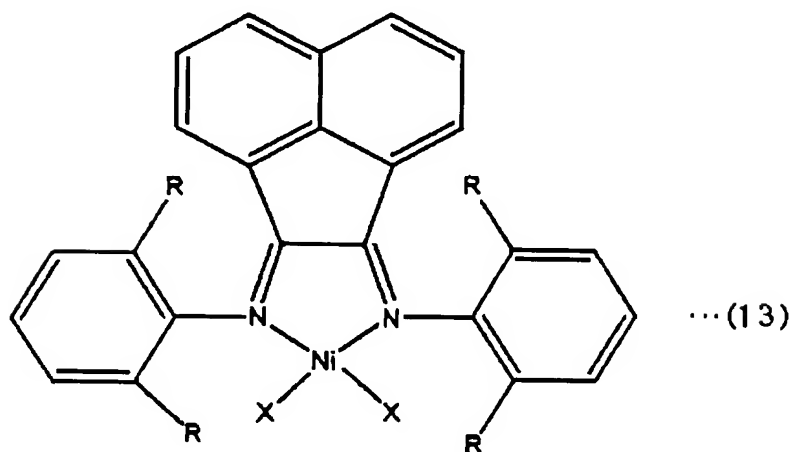
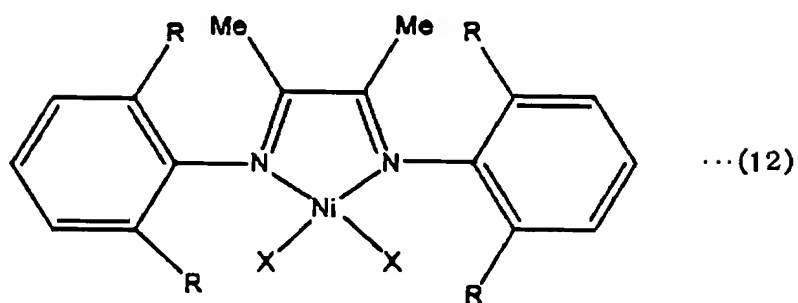
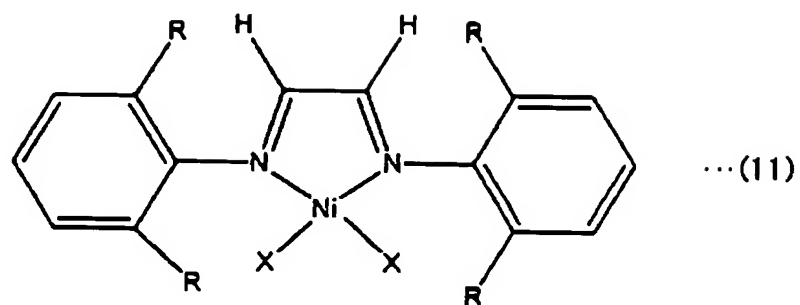
上記成分の使用量は、プロピレン1モル当り、メタロセン化合物が 5.0×10^{-7} ～ 5.0×10^{-3} モル、好ましくは 1.0×10^{-6} ～ 1.0×10^{-4} モルであり、有機アルミニウム化合物が 1.0×10^{-5} ～5.0モル、好ましくは 1.0×10^{-3} ～0.1モルである。

[0050] 重合反応は、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で0.1～100時間、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ で1～50時間行われる。

[0051] 前記(iv)のニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体としては、例えば、一般式(11)～(14)で表される化合物などが挙げられる。

アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

[0052] [化9]

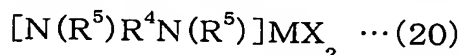
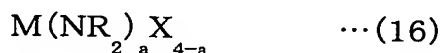


[0053] 式(11)～(14)中、XはClまたはメチル(Me)基;Rは、メチル(Me)基またはイソプロピル(iPr)基を示し、同時に同じであっても異なっても良い。

- [0054] ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り、 1×10^{-6} 〜0.1モル、好ましくは 5×10^{-6} 〜 5×10^{-2} モルであり、アルミノキサン類が 1×10^{-6} 〜0.1モル、好ましくは 5×10^{-4} 〜0.05モルである。

重合反応は、 $-100 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で0.5〜100時間、好ましくは $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ で1〜50時間行われる。

- [0055] 前記(v)の触媒において、Ti、Zr、Hfのアルコキシ錯体、アルキルアミド錯体、アセチルアセトン錯体からなる群から選ばれる少なくとも1つの錯体とアルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒としては、例えば、次の一般式(15)〜(20)で表される化合物が挙げられる。



- [0056] 上記式(15)〜(20)において、MはTi、Zr、Hfを表す。XはF、Cl、Br、Iを表す。Rは炭素数1〜10の炭化水素基を表し、 R^4 は二価の芳香族あるいは脂環式、脂肪族の炭化水素基、及び／又は二価の含酸素基、二価の含窒素基、二価の含珪素基のようなCとH以外の酸素、窒素、珪素等の異種元素を含んだ二価の基を表し、 R^5 は一価の芳香族あるいは脂環式、脂肪族の炭化水素基を表す。acacはアセチルアセトン配位子、メチルブタンジオン配位子、ブタンジオン配位子、ベンゾイルアセトン配位子、ベンゾイルトリフルオロアセトン配位子、ジベンゾイルメタン配位子、フロイルアセトン配位子、トリフルオロアセチルアセトン配位子、3-フェニルアセチルアセトン配位子、2,4-ヘキサンジオン配位子、トリフルオロジメチル-2,4-ヘキサンジオン配位子等を表わす。aは2〜4の整数である。

- [0057] また、 R^4 の炭化水素基の例としては、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ のような二価の飽和炭化水素基、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n-2}-$ あるいは $-\text{C}_n\text{H}_{2n-4}-$ のような二価の脂肪族不飽和炭化水素基、 $-\text{cycloC}_m\text{H}_{2m-2}-$ のような二価の脂環式炭化水素基、芳香族環を含む二価の炭化水素基が挙

げられる。なお、 n は1-10の整数で、好ましくは2-5であり、 m は5-15の整数で、好ましくは8-12である。また、飽和炭化水素基は、直鎖だけでなく分岐していてもよく、分岐を持った例としては、ジアルキルメチレン基($R_2C=$)、 $-CH(R)CH(R)-$ 、 $-CH(R)CH_2CH(R)-$ 等が挙げられる。さらに、 R^4 は、 $-(CH_2)_nO(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nNR(CH_2)_n-$ 、 $C_6H_4OC_6H_4-$ といった酸素や窒素原子を有する基、ジアルキルシリレン基($R_2Si=$)のような珪素原子を有するものであっても良い。このうち $-C_nH_{2n}-$ のような二価の飽和炭化水素基が好ましい。

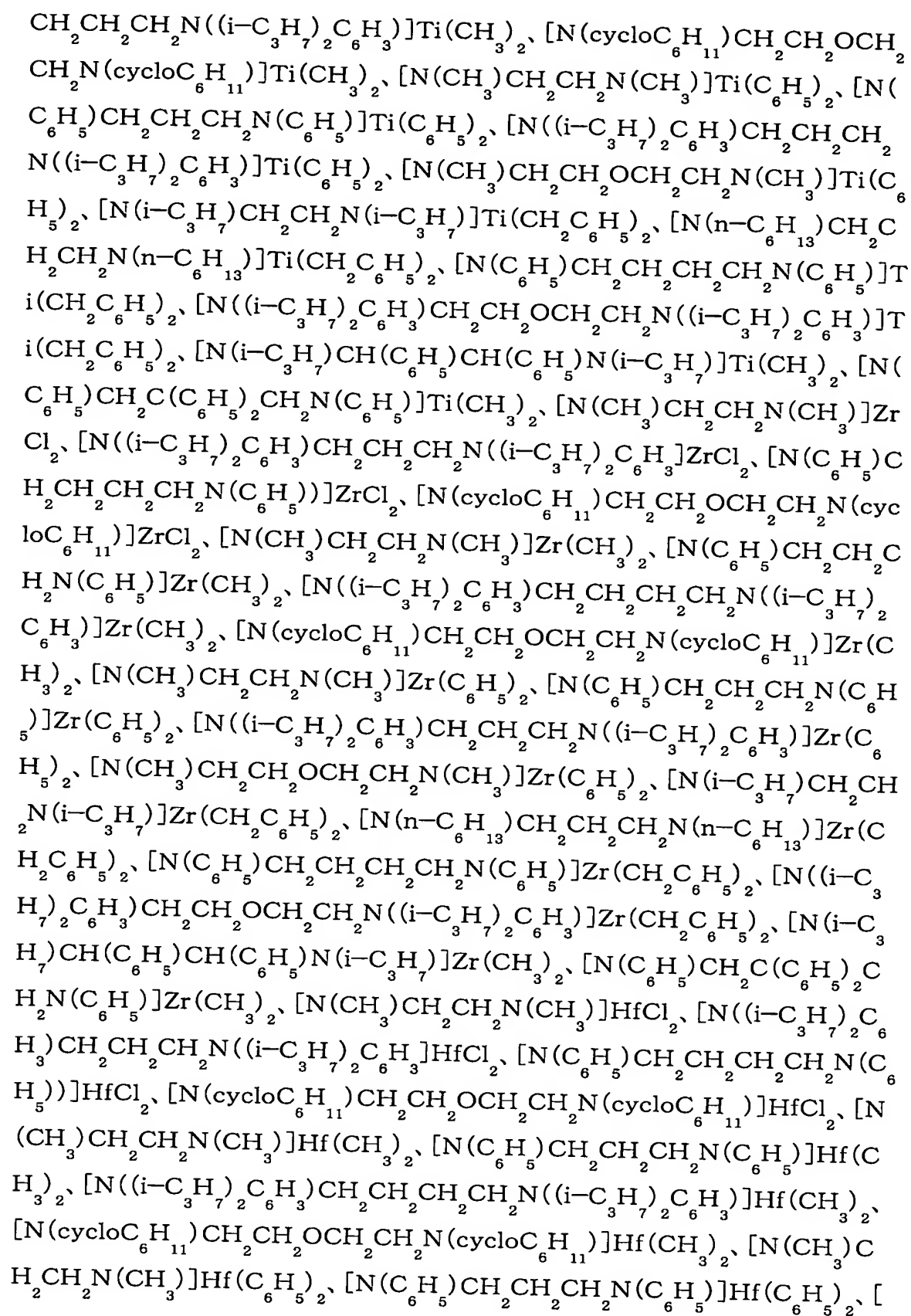
[0058] 一般式(15)-(17)の $M(OR)_aX_{4-a}$ 、 $M(NR_2)_aX_{4-a}$ 、 $M(acac)_2X_2$ で表される化合物の具体的な化合物としては、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(Oi-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(Oi-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(Os-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(Ot-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(OcycloC_5H_9)_4$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_4$ 、 $Ti(OC_6H_5)_4$ 、 $Ti(OcycloC_6H_{11})_4$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(Oi-C_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_3H_7)_2Br_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(Oi-C_4H_9)_2Br_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2I_2$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_2Cl_2$ 、 $Ti(OcycloC_6H_{11})_2F_2$ 、 $Ti[N(C_2H_5)_4]$ 、 $Ti[N(n-C_3H_7)_4]$ 、 $Ti[N(i-C_3H_7)_4]$ 、 $Ti[N(n-C_4H_9)_4]$ 、 $Ti[N(i-C_4H_9)_4]$ 、 $Ti[N(s-C_4H_9)_4]$ 、 $Ti[N(t-C_4H_9)_4]$ 、 $Ti[N(cycloC_5H_9)_4]$ 、 $Ti[N(C_5H_{11})_4]$ 、 $Ti[N(C_6H_5)_4]$ 、 $Ti[N(cycloC_6H_{11})_4]$ 、 $Ti[N(C_6H_{13})_4]$ 、 $Ti[N(C_2H_5)_2]_2Cl_2$ 、 $Ti[N(n-C_3H_7)_2]_2Cl_2$ 、 $Ti[N(i-C_3H_7)_2]_2Br_2$ 、 $Ti[N(s-C_4H_9)_2]_2Cl_2$ 、 $Ti[N(n-C_4H_9)_2]_2Br_2$ 、 $Ti[N(t-C_4H_9)_2]_2I_2$ 、 $Ti[N(C_5H_{11})_2]_2F_2$ 、 $Ti[N(C_5H_{11})_2]_2Cl_2$ 、 $Ti(アセチルアセトナト)_2Cl_2$ 、 $Ti(メチルブタンジオナト)_2Cl_2$ 、 $Ti(ブタンジオナト)_2Cl_2$ 、 $Ti(ベンゾイルアセトナト)_2Br_2$ 、 $Ti(ベンゾイルトリフルオロアセトナト)_2F_2$ 、 $Ti(ジベンゾイルメタナト)_2I_2$ 、 $Ti(フロイルアセトナト)_2Br_2$ 、 $Ti(トリフルオロアセチルアセトナト)_2Br_2$ 、 $Ti(2,4-ヘキサンジオナト)_2Cl_2$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(On-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(Oi-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(On-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(Oi-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(On-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(Os-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(Ot-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(OcycloC_5H_9)_4$ 、 $Zr(OC_5H_{11})_4$ 、 $Zr(OC_6H_5)_4$ 、 $Zr(OcycloC_6H_{11})_4$ 、 $Zr(OC_6H_{13})_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Zr(Oi-C_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Zr(On-C_3H_7)_2Br_2$ 、 $Zr(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Zr(Oi-C_4H_9)_2Br_2$ 、 $Zr(On-C_4H_9)_2I_2$ 、 $Zr(OC_5H_{11})_2Cl_2$ 、 $Zr(OcycloC_6H_{11})_2F_2$ 、 $Zr[N(C_2H_5)_4]$ 、 $Zr[N(n-C_3H_7)_4]$ 、 $Zr[N(i-C_3H_7)_4]$ 、 $Zr[N(n-C_4H_9)_4]$ 、 $Zr[N(i-C_4H_9)_4]$ 、 $Zr[N(s-C_4H_9)_4]$ 、 $Zr[N(t-C_4H_9)_4]$ 、 $Zr[N(cycloC_5H_9)_4]$ 、 $Zr[N(C_5H_{11})_4]$ 、 $Zr[N(C_6H_5)_4]$ 、 $Zr[N(cycloC_6H_{11})_4]$ 、 $Zr[N(C_6H_{13})_4]$ 、 $Zr[N(C_2H_5)_2]_2Cl_2$ 、 $Zr[N(n-C_3H_7)_2]_2Cl_2$ 、 $Zr[N(i-C_3H_7)_2]_2Br_2$ 、 $Zr[N(s-C_4H_9)_2]_2Cl_2$ 、 $Zr[N(n-C_4H_9)_2]_2Br_2$ 、 $Zr[N(t-C_4H_9)_2]_2I_2$ 、 $Zr[N(C_5H_{11})_2]_2F_2$ 、 $Zr[N(C_5H_{11})_2]_2Cl_2$ 、 $Zr(アセチルアセトナト)_2Cl_2$ 、 $Zr(メチルブタンジオナト)_2Cl_2$ 、 $Zr(ブタンジオナト)_2Cl_2$ 、 $Zr(ベンゾイルアセトナト)_2Br_2$ 、 $Zr(ベンゾイルトリフルオロアセトナト)_2F_2$ 、 $Zr(ジベンゾイルメタナト)_2I_2$ 、 $Zr(フロイルアセトナト)_2Br_2$ 、 $Zr(トリフルオロアセチルアセトナト)_2Br_2$ 、 $Zr(2,4-ヘキサンジオナト)_2Cl_2$ 。

$\text{cycloC}_5\text{H}_9)_2]_4$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_4$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{cycloC}_6\text{H}_{11})_2]_4$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_4$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Br}_2$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Br}_2$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{I}_2$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{F}_2$, $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{アセチルアセトナト})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{メチルブタンジオナト})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{ブタンジオナト})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{ベンゾイルアセトナト})_2\text{Br}_2$, $\text{Zr}(\text{ベンゾイルトリフルオロアセトナト})_2\text{F}_2$, $\text{Zr}(\text{ジベンゾイルメタナト})_2\text{I}_2$, $\text{Zr}(\text{フロイルアセトナト})_2\text{Br}_2$, $\text{Zr}(\text{トリフルオロアセチルアセトナト})_2\text{Br}_2$, $\text{Zr}(2, 4\text{-ヘキサレンジオナト})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Hf}(\text{On-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Hf}(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Hf}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Hf}(\text{Oi-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Hf}(\text{Os-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Hf}(\text{Ot-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Hf}(\text{OcycloC}_5\text{H}_9)_4$, $\text{Hf}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$, $\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Hf}(\text{OcycloC}_6\text{H}_{11})_4$, $\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$, $\text{Hf}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{On-C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2$, $\text{Hf}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{Oi-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}_2$, $\text{Hf}(\text{Os-C}_4\text{H}_9)_2\text{I}_2$, $\text{Hf}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{OcycloC}_6\text{H}_{11})_2\text{F}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{cycloC}_5\text{H}_9)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{cycloC}_6\text{H}_{11})_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_4$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Br}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Br}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{I}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{F}_2$, $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{アセチルアセトナト})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{メチルブタンジオナト})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{ブタンジオナト})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{ベンゾイルアセトナト})_2\text{Br}_2$, $\text{Hf}(\text{ベンゾイルトリフルオロアセトナト})_2\text{F}_2$, $\text{Hf}(\text{ジベンゾイルメタナト})_2\text{I}_2$, $\text{Hf}(\text{フロイルアセトナト})_2\text{Br}_2$, $\text{Hf}(\text{トリフルオロアセチルアセトナト})_2\text{Br}_2$, $\text{Hf}(2, 4\text{-ヘキサレンジオナト})_2\text{Cl}_2$, 等が挙げられる。

- [0059] 一般式(18)の $[\text{OR}^4\text{O}]\text{MX}_2$ で表される化合物の具体的な化合物としては、 $[\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}]\text{TiCl}_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{TiCl}_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{TiCl}_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{TiCl}_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{CH}_2\text{H}_2\text{O})$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{Ti}(\text{CH}_2\text{H}_2\text{O})$

$C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]Ti(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]Ti(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]Ti(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)O]Ti(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2C(C_6H_5)CH_2O]Ti(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]ZrCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]ZrCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]ZrCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]Zr(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]Zr(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]Zr(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]Zr(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]Zr(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]Zr(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]Zr(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]Zr(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]Zr(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]Zr(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]Zr(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]Zr(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)O]Zr(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2C(C_6H_5)CH_2O]Zr(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]HfCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]HfCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]HfCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]HfCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]Hf(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]Hf(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]Hf(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]Hf(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]Hf(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]Hf(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]Hf(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]Hf(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2O]Hf(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2O]Hf(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2O]Hf(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2O]Hf(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)O]Hf(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2C(C_6H_5)CH_2O]Hf(CH_3)_2$ 、等がある。

[0060] 一般式(19)の $[OR^4N(R^5)]MX_2$ で表される化合物の具体的な化合物としては、 $[OCH_2CH_2N(CH_3)]TiCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2N(C_6H_5)]TiCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2N((i-C_3H_7)C_6H_3)]TiCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(cycloC_6H_{11})]TiCl_2$ 、 $[OCH_2CH_2N(CH_3)]Ti(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2N(C_6H_5)]Ti(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2N((i-C_3H_7)C_6H_3)]Ti(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(cycloC_6H_{11})]Ti(CH_3)_2$ 、 $[OCH_2CH_2N(CH_3)]Ti(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2N(C_6H_5)]Ti(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2N((i-C_3H_7)C_6H_3)]Ti(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(cycloC_6H_{11})]Ti(C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2N(i-C_3H_7)]Ti(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2N(n-C_6H_{13})]Ti(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $[OCH_2CH_2CH_2CH_2N(C_6H_5)]$



$N((i-C_3H_7)_2C_6H_3)CH_2CH_2CH_2N((i-C_3H_7)_2C_6H_3)]Hf(C_6H_5)_2$, $[N(CH_3)CH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)]Hf(C_6H_5)_2$, $[N(i-C_3H_7)CH_2CH_2N(i-C_3H_7)]Hf(C_6H_5)_2$, $[N(n-C_6H_{13})CH_2CH_2CH_2N(n-C_6H_{13})]Hf(CH_2C_6H_5)_2$, $[N(C_6H_5)CH_2CH_2CH_2CH_2N(C_6H_5)]Hf(CH_2C_6H_5)_2$, $[N((i-C_3H_7)_2C_6H_3)CH_2CH_2OCH_2CH_2N((i-C_3H_7)_2C_6H_3)]Hf(CH_2C_6H_5)_2$, $[N(i-C_3H_7)CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)N(i-C_3H_7)]Hf(CH_3)_2$, $[N(C_6H_5)CH_2C(C_6H_5)_2CH_2N(C_6H_5)]Hf(CH_3)_2$, 等がある。

[0062] アルミノキサン類、ホウ素化合物、有機アルミニウム化合物としては、前記(i)及び(i)に例示したものを用いることができる。

上記成分の使用量は、プロピレン使用量1モル当り、金属錯体が 1×10^{-5} 〜0.5モル、好ましくは 1×10^{-4} 〜0.1モルであり、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物が 1×10^{-6} 〜0.5モル、好ましくは 1×10^{-5} 〜0.1モルである。

[0063] 重合反応は、 $-100 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で0.5〜50時間、好ましくは $-80 \sim 80^\circ\text{C}$ で1〜30時間行われる。

[0064] 本発明の乳化組成物において、変性ポリプロピレンのベースとなるポリプロピレンは、上記の触媒を用いて製造することができるが、好ましくは(i)〜(iii)、特に好ましくは(i)の触媒を用いて製造することができる。(i)〜(v)の触媒を用いる場合、分子量調節剤として、水素、ジエチル亜鉛、Si-H結合含有化合物を添加することができる。

また、(i)〜(v)の触媒は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の担体に担持して用いることができる。

[0065] 上記した触媒や条件によって、ラセミダイアド分率[r]が0.12〜0.88の範囲にあるポリプロピレンを製造することができる。

ポリプロピレンのラセミダイアド分率[r]は、好ましくは0.51〜0.88、特に好ましくは0.55〜0.84である。ラセミダイアド分率[r]が0.12未満であると高い熱安定性が得られず、一方、0.88を超えると有機溶媒に対する溶解性が悪くなる。ラセミダイアド分率[r]が0.12〜0.88の範囲にあれば、高い熱安定性、即ち優れた耐熱性をもち、かつ極性溶媒に対する溶解度も非常に高いポリプロピレンといえる。

[0066] 尚、本発明で規定したラセミダイアド分率[r]は、当業者に周知の方法、即ち ^{13}C —

NMRで測定した立体規則性の構造に起因するピーク強度から得られる値が用いられる。

[0067] 本発明に係るポリプロピレンは、 ^{13}C -NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.12～0.88の範囲にあれば、10モル%未満のエチレン、 α -オレフィンまたはジオレフィンとの共重合体であっても良い。

[0068] α -オレフィンは、炭素数4～8のものが好ましく、ジオレフィンは、炭素数4～14のものが好ましい。具体的には、例えば、 α -オレフィンは、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、ジオレフィンは、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等が挙げられる。これらの中でもプロピレンの単独重合体が好ましい。

[0069] 本発明に係るポリプロピレンの重量平均分子量(Mw)は、2,000～400,000が好ましく、特に好ましくは5,000～250,000である。分子量分布(Mw/Mn)は1.01～3.00、好ましくは1.1～2.5である。

[0070] 上記の方法で得られたポリプロピレンは、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素に可溶であり、好ましくは常温におけるトルエンに対する溶解度が5g以上、より好ましくは10g以上100g以下、特に好ましくは15g以上50g以下である。

[0071] なお、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度とは、溶媒であるトルエン100g中に溶けている溶質であるポリプロピレンのグラム数である。この溶解度を決定するのに、一般には、常温(25℃)で過剰の溶質を溶媒に加え、完全に飽和するまで溶解させる。次に、この溶液の一定量を正確に測り、溶媒を完全に飛ばしたのち、残りを測る。そして、溶媒であるトルエン100g中の溶質ポリプロピレンのグラム数を求める。

[0072] 2. 変性ポリプロピレンの製造

変性ポリプロピレンの製造方法は、ベースポリマーのポリプロピレン1分子鎖当り親水性官能基を平均0.5個以上有する変性ポリプロピレンが得られる方法であれば特に制限されない。ベースとなるポリプロピレンは、溶液の状態で、あるいは乾燥した状

態で変性してもよい。

[0073] 製造方法の代表例として、(1)プロピレンのリビング重合でポリマー鎖末端に親水性官能基を導入する方法、(2)ポリプロピレンをラジカル変性して親水性官能基を導入する方法、(3)親水性官能基を保護基で保護した変性剤モノマーとプロピレンを共重合する方法が挙げられ、これらのいずれか、或いはこれらを組合わせることができる。変性剤それ自体がポリプロピレンに対して親水性を付与できないものである場合は、反応後に鹼化あるいはスルホン化すれば親水性官能基とすることができる。

[0074] (1)プロピレンのリビング重合でポリマー鎖末端に親水性官能基を導入する方法

この方法は、前記(i)の均一系金属錯体触媒を使用して、プロピレンをリビング重合し、引き続き、親水性官能基を有する変性剤を添加して反応させ、ポリプロピレンの末端に親水性官能基を導入する方法である。

[0075] 変性剤は、親水性官能基を有する化合物であり、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の誘導体、ニトリル系化合物、スチレン誘導体から選ばれた1種又は2種以上が用いられる。

[0076] (メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の誘導体としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸カリウム塩、アクリル酸リチウム塩、メタクリル酸ナトリウム塩、メタクリル酸カリウム塩、メタクリル酸リチウム塩などの(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩;アクリル酸クロリド、アクリル酸ブロミド、 α -クロロメチルアクリレート、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸ブロミド、 α -クロロメチルメタクリレートなど(メタ)アクリル酸のハロゲン化物;アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジイソプロピルアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリル酸-2-アミノエチル、メタアクリル酸-2-アミノエチル、N-メチルメタクリルアミド、2-(2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エチル-1-アミン、3-(2-(2-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-アミンなどのアミノ基含有(メタ)アクリル酸誘導体;エチレングリコールジアクリレート、ジエチレング

リコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、などのジ(メタ)アクリレート; 2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルメタクリレートなどのOH基又はアルコキシ基含有(メタ)アクリル酸誘導体; 2-イソシアナートエチルメタクリレート、2-イソシアナートエチルアクリレートなどのイソシアナート基含有(メタ)アクリル酸誘導体; エチレングリコールメタクリレートホスフェート、2-メタクリロイロキシエチルホスホリルコリン、等のP含有(メタ)アクリル酸誘導体が挙げられる。さらに、他のP含有(メタ)アクリル酸誘導体としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})-\text{O}-\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 、なども挙げられる。

これら化合物の中でも、アクリル酸、メタクリル酸、又はそれらのOH基又はアルコキシ基含有(メタ)アクリル酸誘導体が好ましい。

[0077] また、ニトリル系化合物、スチレン誘導体には、例えば、次のようなものが挙げられる。

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化合物; ビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸カリウム塩、ビニルスルホン酸リチウム塩、ビニルピリジン、N-ビニルピリジン、ビニルピロリドン、アクロレイン、酢酸ビニル(鹸化)、プロピオン酸ビニル(鹸化)、酪酸ビニル(鹸化)、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド、アリルクロリドなどのビニル化合物; ヒドロキシスチレン、アミノスチレン、ビニル安息香酸、シアノスチレン、ニトロスチレン、アセトキシスチレンなどのスチレン誘導体があり、これらの化合物の中では、スチレン誘導体が特に好ましい。

[0078] 親水性官能基を有する変性剤としては、以上のほかに、スルホン酸系化合物、リン

酸系化合物、チオール系化合物なども使用することができる。

- [0079] スルホン酸系化合物としては、3-アクリロイロキシプロパンスルホン酸、2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)プロパン-1-スルホン酸、3-(2-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-スルホン酸、p-スチレンスルホン酸が挙げられる。
- [0080] リン酸系化合物としては、4-(2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)ブタン-1-リン酸エステルなどが挙げられる。
- [0081] チオール系化合物としては、2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)プロパン-1-チオール、4-(2-(2-(4-イソプロペニルフェニル)エトキシ)エトキシ)ブタン-1-チオール、3-(2-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-チオール、3-(2-(2-(4-イソプロペニルフェニル)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-チオールなどのアルケニルチオールなどが例示できる。
- [0082] 活性水素を含有する変性剤は、予め錯化剤、例えば有機アルミニウム化合物で錯化させておくことが好ましい。

有機アルミニウム化合物は、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ビス(2, 6-ジ-*t*Bu-フェノキシ)メチルアルミニウム等が挙げられる。

錯化剤と活性水素を有する変性剤とのモル比は、変性剤が保有する水素の数によって決定される。保有する活性水素の数は、置換基が例えばOHやCOOH、NH(C₃H₇)であれば1、NH₂やPO₃H₂であれば2である。錯化剤と変性剤とのモル比は、該活性水素数の0.3倍以上、好ましくは1.01〜10倍、さらに好ましくは1.1〜3倍とする。

錯化反応は、反応溶媒として、不活性で液状の溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が用いられる。

錯化反応は、 $-100\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で1分～10時間、好ましくは $-90\sim 50^{\circ}\text{C}$ で2分～5時間、さらに好ましくは $-80\sim 30^{\circ}\text{C}$ で5分～3時間行うことができる。

- [0083] 変性剤は、一度に投入しても複数回に分割して投入しても良い。通常は変性剤1種を用いるが、2種以上を用いることもできる。この場合、2種以上の変性剤を予め混合してからポリプロピレンと反応させてもよいし、2段或いはそれ以上の多段で反応させてもよい。

変性反応は、 $-100\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で0.5～50時間、好ましくは $-90\sim 50^{\circ}\text{C}$ で1～30時間、さらに好ましくは $-80\sim 30^{\circ}\text{C}$ で1～15時間行われる。

- [0084] 以上の方法で得られる変性ポリプロピレンは、変性剤がポリプロピレン主鎖の末端に平均0.5個以上、好ましくは1個以上結合した構造を有するものとなる。

- [0085] (2) プロピレンを重合後、ラジカル変性を行って親水性官能基を導入する方法

この方法は、ラジカル反応開始剤の存在下、ベースポリマーであるポリプロピレンと変性剤を反応させることで親水性官能基を導入する方法である。

- [0086] ポリプロピレンを変性剤でラジカル変性するには、ポリプロピレンを適当な溶媒に溶解させた後、ラジカル変性を行なう方法、ポリプロピレンを混練機中でラジカル変性を行なう方法などがある。変性剤、ラジカル反応開始剤の添加順序には特に制限はない。

- [0087] 変性剤としては、(1)で記載した変性剤を用いることができる。その他に、マレイン酸、フマル酸といったエチレンジカルボン酸、イタコン酸($\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$)、シトラコン酸、メサコン酸($\text{CH}_3-\text{C}(\text{COOH})=\text{CHCOOH}$)、グルタコン酸($\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)等のプロピレンジカルボン酸、ビニルマレイン酸のようなブテンジカルボン酸類、アリルコハク酸($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{COOH}$)のようなペンテンジカルボン酸類、ヘキセンジカルボン酸類、ヘプテンジカルボン酸類、オクテンジカルボン酸類、ノネンジカルボン酸類、デセンジカルボン酸類およびこれらの誘導体、プロパンジエンカルボン酸、ビニルフマル酸のようなブタンジエンジカルボン酸類、ペンタジエンジカルボン酸類、ブテニルマレイン酸等のヘキサジエンジカルボン酸類、ヘプタジエンジカルボン酸類、オクタジエンジカルボン酸類、ノナジエンジカルボン酸類、デカジエンジカルボン酸類、テトラヒドロフタル

酸、テトラヒドロイソフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸等のシクロヘキセンジカルボン酸類およびこれらの誘導体、シクロペンテンジカルボン酸類、シクロヘプテンジカルボン酸類、シクロオクテンジカルボン酸類、シクロノネンジカルボン酸類、シクロデセンジカルボン酸類、ジヒドロフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、ジヒドロテレフタル酸等のシクロヘキサジエンジカルボン酸類、シクロペンタジエンジカルボン酸類、シクロオクタジエンジカルボン酸類、シクロノナジエンジカルボン酸類、シクロデカジエンジカルボン酸類およびこれらの塩類も使用できる。

[0088] ラジカル反応開始剤としては、アゾ系化合物や有機過酸化物が用いられる。一般にラジカル重合における開始剤として用いられているものは、何れも使用することが出来る。

ラジカル反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、1, 1-ビス-第三級-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン等のパーオキシエステル、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等のジフェニルブタン類、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが例示できる。

ラジカル反応開始剤の添加量は、ポリプロピレンに対して、0.05〜50重量%が好ましく、0.1〜30重量%がより好ましく、1〜10重量%がより好ましい。

[0089] 変性反応は、-50〜200℃、好ましくは-30〜180℃の温度範囲で行う。-50℃未満では反応速度が遅く、一方、200℃を超えるとポリプロピレンの分子鎖が切断されるので好ましくない。特に好ましくは、0℃〜150℃の温度範囲で炭化水素溶媒を用いて変性反応を行う。変性反応中、反応温度は同一温度に維持しても変化させてもよい。

また、反応時間は1分以上、好ましくは5分〜10時間、特に好ましくは10分〜5時間である。反応時間が長いほど、ポリプロピレンへの変性剤の導入量が向上する。

[0090] 変性剤は一度に投入しても複数回に分割して投入しても良い。通常は変性剤1種

を用いるが、2種以上を用いることもできる。この場合、2種以上の変性剤を予め混合してからポリプロピレンと反応させてもよいし、2段或いはそれ以上の多段で反応させてもよい。

[0091] (3) 親水性官能基を保護基で保護した変性剤とプロピレンを共重合する方法

この方法における変性剤は、(1)に記載したカルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物、チオール系化合物、リン酸系化合物及び下記のアアルコール系化合物であり、これらの親水性官能基を前記(1)と同じ方法で保護してプロピレンと共重合することにより、ポリプロピレン主鎖に官能基を付与する方法である。

[0092] アアルコール系化合物は、例えば、2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エタノール、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、3-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)プロパノール、4-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノールなどのアルコール(含OH基)化合物であり、不飽和アルコールであるアルケニルアルコール、アルカジエニルアルコールなども使用できる。

[0093] アルケニルアルコールの具体例は、3-ブテン-1-オール; 4-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-2-オールなどのペンテノール類; 5-ヘキセン-1-オール、5-ヘキセン-2-オール、5-ヘキセン-3-オールなどのヘキセノール類; 6-ヘプテン-1-オール、6-ヘプテン-2-オール、6-ヘプテン-3-オール、1-ヘプテン-4-オール、4-メチル-6-ヘプテン-1-オール、5-メチル-6-ヘプテン-1-オールなどのヘプテノール類; 7-オクテン-1-オール、7-オクテン-2-オール、7-オクテン-3-オール、7-オクテン-4-オール、5-ブチル-7-オクテン-1-オールなどのオクテノール類; ノネノール類、デセノール類、ウンデセノール類、ドデセノール類、テトラデセノール類などが挙げられ、ヘキセノール類、ヘプテノール類、オクテノール類、ノネノール類、デセノール類、ウンデセノール類、ドデセノール類が好ましく、特にオクテノール類、ドデセノール類が好ましい。

[0094] アルカジエニルアルコールとしては、例えば、1, 4-ペンタジエン-3-オール; 2, 5-ヘキサジエン-1-オール、1, 5-ヘキサジエン-3-オールといったヘキサジエノール類、2, 6-ヘプタジエン-1-オール、3, 6-ヘプタジエン-1-オール、1, 6-ヘプ

タジエン-3-オール、3, 6-ヘプタジエン-2-オール、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン-3-オール、5-エチル-1, 6-ヘプタジエン-3-オール等のヘプタジエノール類; 2, 7-オクタジエン-1-オール、3, 7-オクタジエン-1-オール、3, 7-オクタジエン-2-オール、4, 7-オクタジエン-1-オール、4, 7-オクタジエン-2-オール、1, 7-オクタジエン-3-オール、5-ブチル-2, 7-オクタジエン-1-オール等のオクタジエノール類; ノナジエノール類、デカジエノール類、ウンデカジエノール類、ドデカジエノール類が挙げられるが、ヘキサジエノール類、ヘプタジエノール類、オクタジエノール類、ノナジエノール類、デカジエノール類が好ましく、特にオクタジエノール類が好ましい。

[0095] 以上の方法により、親水性官能基が平均0.5個以上、好ましくは1個以上導入された変性ポリプロピレンが製造される。なお、本発明の目的を損なわない限り、前記変性剤の一部は、親水性官能基をもたない化合物で置き換えることもできる。この場合、2種以上の変性剤を予め混合してからポリプロピレンと反応させてもよいし、2段或いはそれ以上の多段で反応させてもよい。

また、得られた変性ポリプロピレンは、そのまま乳化組成物の原料として使用することもできるが、未反応変性剤や副生した変性剤誘導体(変性剤のオリゴマーやポリマー)などを除去して使用することができる。

[0096] さらに、この変性ポリプロピレンは、IR吸収スペクトル(室温)のピークが、770、842、870、998、及び 1022cm^{-1} のいずれの位置にも観測されない。これらは、ポリプロピレンの結晶部に由来する特徴的なピークであり、これらが観測されないことは、この変性ポリプロピレンが結晶部分を有さないことを意味する。

さらに、この変性ポリプロピレンは、アイソタクチックポリプロピレンの非晶部に由来する 973cm^{-1} 、又はシンジオタクチックポリプロピレンの非晶部に由来する 962cm^{-1} 、及び 977cm^{-1} に吸収ピークが存在する。

[0097] これらIRの吸収ピークは、測定条件や機器によって多少シフトすることがある。本発明の意図するところは、有機溶剤に難溶な結晶性ポリプロピレンが含まれない、特定の可溶性ポリプロピレンを用いて乳化組成物を得ようとするところにある。

[0098] 本発明で用いる変性ポリプロピレンは、ポリプロピレン部分の親水性が向上し、極性

溶媒に対する溶解度が高く、高濃度溶液であっても比較的容易に乳化することができる。この結果、乳化した後に溶媒を容易に留去することができ、乳化組成物を容易に製造できるだけでなく、安定性も非常に高い乳化組成物となる。

[0099] 3. 乳化組成物の製造

こうして得られた変性ポリプロピレンに水を添加して、乳化処理を行い、有機溶媒を水に置換することで、優れた特性の乳化組成物を効率的に製造することができる。

[0100] 本発明の乳化組成物を製造するには、前記変性ポリプロピレンを適当な濃度の溶液にして用いる。後の溶媒留去工程を容易にするために、できるだけ高濃度の溶液を用いることが好ましい。変性ポリプロピレン溶液の濃度は、変性ポリプロピレンの分子量などにもよるが、15〜50重量%が好ましく、15〜40重量%がより好ましく、特に20〜35重量%が好ましい。以下、このような液体原料を変性ポリプロピレン溶液と称することにする。

[0101] 変性ポリプロピレンを水に分散、乳化させるには、例えば、水をホモジナイザーで攪拌しながら、変性ポリプロピレン溶液を徐々に添加する。変性ポリプロピレン溶液と水を同時に攪拌しても良い。ホモジナイザー（乳化機）として、加熱加圧型のニーダー、ホモミキサー、コロイドミルなどを使用できる。攪拌は室温で行うこともできるが、100〜200℃、好ましくは130〜170℃に加熱すれば一層乳化を促進することができる。

[0102] 変性ポリプロピレンの分散、乳化の際に用いられる水の量は、変性ポリプロピレンの種類、用途又は変性ポリプロピレン溶液の濃度などにもよるが、変性ポリプロピレン溶液中の変性ポリプロピレン（重量）に対し、5〜30重量倍、好ましくは10〜25重量倍、特に好ましくは10〜20重量倍となる量が使用される。そして、分散、乳化後に溶媒（水も含む）を留去し、必要に応じた所定の濃度の乳化物を得ることができる。

[0103] 変性ポリプロピレン溶液には中和剤を添加することができ、中和剤としては塩基性物質や塩酸、硫酸、硝酸などの酸性物質や金属石けん等が使用できる。

[0104] 塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化アンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、エ

チレンジアミン、ピペリジン、ピロリジン、ピロール類、ポリエチレンイミン、モルホリンなどを挙げるができる。これらの中では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化アンモニウムが好ましい。

金属石けんとしては、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、リシノール酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、リシノール酸バリウム、ナフテン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、ステアリン酸錫、ステアリン酸マグネシウム等があげられ、これらの中ではステアリン酸カルシウムが好ましい。

[0105] 中和剤の添加量は、特に限定されないが、変性ポリプロピレンの親水性基に対して、酸性基や塩基性基の総量の10%以上、好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上が中和されるだけの量を添加することが望ましい。

[0106] 変性ポリプロピレン溶液には界面活性剤も添加することができ、代表的には非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤などがある。

[0107] 非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどのポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)ブロック共重合体などが挙げられる。

これらの他にも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアクリロニトリル、ポリグリセリド、脂肪酸エステルグリセリドなどを用いることができる。

[0108] アニオン系界面活性剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸塩、高級アルキル又は高級アルコール(エーテル)の硫酸エステル類、高級アルキルジスルホン酸塩類、スルホン化高級脂肪酸塩類、アルキル・アリールポリオキシエチレン硫酸エステル塩類、高級脂肪酸硫酸エステル塩類、高級脂肪酸エステル又は高級アルコールエーテルのスルホン酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩などのアルキルアリールスルホ

ン酸塩類、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩類などが挙げられる。

[0109] カチオン系界面活性剤は、アミン塩型、第4級アンモニウム塩型などが挙げられ、さらに両性界面活性剤として、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどを用いることもできる。

[0110] 界面活性剤は、通常、溶媒に溶解させて用いる。溶媒としては、水、炭素数1〜10のアルコール、塩化メチレンなどから選ばれた溶剤が好ましく、特にメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、水とメチルアルコールの混合溶媒、水とエチルアルコールの混合溶媒が好ましい。

[0111] 界面活性剤の添加量は、特に限定されないが、変性ポリプロピレン溶液に対して、20重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下とすることが望ましい。本発明に係る変性ポリプロピレンは、乳化特性が極めて良好なことから、従来のように界面活性剤を多量に添加する必要がなく、例えば、0.001〜5重量%の添加量でよく、場合によっては添加を省略することができる。そのため主成分である変性ポリプロピレンのポリマー特性を存分に生かすことができる。

[0112] 4. 変性ポリプロピレンの乳化組成物

本発明の変性ポリプロピレンの乳化組成物は、ラセミダイアド分率[r]が特定範囲にあるポリプロピレンをベースポリマーとし、これを前記の方法で変性剤と反応させるなどして得られた有機溶媒に対する溶解性の高い変性ポリプロピレンを水に分散させ、必要により中和剤、及び／又は界面活性剤を添加して乳化させた乳化組成物である。

[0113] 本発明の乳化組成物には、前記中和剤、界面活性剤の他、本発明の目的を損なわない範囲内で、その用途に応じて、さらに分散剤、安定化剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、湿潤剤、増粘剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、滑剤、造核剤(透明化剤)、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、シリコンオイル、あるいは着色剤などの1種又は2種以上を添加することができる。

[0114] 本発明の変性ポリプロピレンを含んだ乳化組成物は、塗料、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インキ、接着剤、粘着剤、又は相溶化剤などの用途に適用でき、

特に好ましい用途は、塗料、表面改質剤、プライマー、又はコーティング剤である。

実施例

[0115] 以下に実施例を示して、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0116] なお、本実施例、比較例中のポリマーの分析は、次に示す評価方法に基づいて行った。

[0117] 評価方法

(1) 分子量の測定

分子量は、Waters社製GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)モデル150を用いて測定した。溶媒: α -ジクロロベンゼン、測定温度: 135°C、溶媒流速: 1.0 ml/分。カラムは、東ソー社製のTSK-GEL GMH_{XL}-HTを使用し、単分散ポリスチレン標準試料を用い、ポリスチレンの検量線を求め、これによりユニバーサル法でポリプロピレンの検量線を作成した。

[0118] (2) 立体規則性の測定

¹³C-NMRは、PFTパルスフーリエ変換装置付きVarian社製XL-200型を用い、50MHz、120°C、パルス幅8.2 μ s $\pi/3$ 、パルス間隔4秒、積算回数5000の条件で測定した。試料は、トリクロロベンゼンとベンゼン(2:1)の混合溶液に溶解して調製した。

[0119] (3) 親水性官能基導入量の測定(ポリプロピレン1分子あたりの分子数)

ポリプロピレンへの親水性官能基含有化合物の導入量は、IR測定により得られた親水性官能基の含有量とGPC曲線より得られた数平均分子量の値から算出した。IR測定には、日本分光社製のFT/IR-470を用いて、フィルム状にしたポリマーを使用した。

[0120] (4) 乳化物の評価

乳化物は、乳化直後の状況を観察し、乳化一ヶ月後の状態を以下に示す基準で評価した。◎: 均一に分散している(分散良好/目視)、○: ポリマーの一部が上方に浮いて分離しているが、軽く振るだけですぐに均一になる、×: ポリマーが完全に分離し、強く振っても容易に均一にならない。

[0121] (実施例1)

プロピレンの重合

十分に窒素置換された攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、トルエン150mlと2mol/lのジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液100mlを入れ、プロピレン8.3molを導入した後、攪拌しながら -78°C に冷却した。 -78°C を維持したまま、0.1mol/lのトリス(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)バナジウムのトルエン溶液50mlを加え、重合を行なった。1.5時間重合後、攪拌を停止し、 -78°C に冷却した2Lのエタノール-塩酸溶液に反応液を注いだ。生成したポリマーを1Lのエタノールで5回洗浄し、室温で減圧乾燥し、5.5gのポリマーを得た。

得られたポリマーをGPCで分析したところ、重量平均分子量(M_w)が6000、 M_w/M_n の値が1.5であった。さらに得られたポリマーの立体規則性を ^{13}C -NMRで分析したところ、 $[\eta]$ の値は0.79であった。また、このポリプロピレンの常温におけるトルエンに対する溶解度は15g以上であった。

ポリプロピレンの変性

前記の重合により得られたポリプロピレン3gに対して、ヘプタン10gを添加し、攪拌機でポリプロピレンが完全に溶解するまで室温で攪拌した。その後、このヘプタン溶液に窒素を20分間バブリングした。窒素雰囲気下、メタクリル酸3.0gと、ラジカル反応の開始剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15gとを加え、2分間混合した後、オイルバスを用いて反応系を 93°C まで上昇させ、系内温度が 93°C 到達後、3時間攪拌を続けた。3時間経過後、オイルバスを下げ、直ちに室温のヘプタンを50ml加えた。ヘプタン溶液を600mlのエタノールに注ぎ、ポリプロピレンを沈殿させた後、当該ポリプロピレンを取り出し、150mlのヘプタンに溶解した。ヘプタン溶液を分液ロートに移し50mlのエタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を3回繰り返した後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

得られたポリマーをIR測定したところ、 1710cm^{-1} 付近にカルボン酸に由来する吸収が観測された。その吸収強度から、メタクリル酸の導入量を求めたところ、3.3個/鎖であることが明らかとなった。また、 770 、 842 、 870 、 998 、 1022cm^{-1} の結晶性ポ

リプロピレンに起因する吸収は観測されなかった。

水への分散、乳化

ホモジナイザーを用いて、水40gを2000rpmで攪拌しながら150℃で、30重量%の変性ポリプロピレンのトルエン溶液10gを徐々に添加した。攪拌を3分間継続した後攪拌を止めた。得られた乳化物を別容器に移し、乳化物を昇温して、トルエンと水の混合物を35g留去した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0122] (実施例2ー7)

実施例1と同様にして表1に示す条件でプロピレンの重合を行い、表3に示す条件でポリプロピレンへ各種変性剤を導入した。

変性終了後、IR測定を行い、変性剤導入量を定量し、結晶性ポリプロピレンに起因する吸収が観測されないことを確認した。さらに得られた変性ポリプロピレンを実施例1と同様にして乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0123] (実施例8)

表1に示す条件で、プロピレンの重合を行い、得られたポリプロピレン3gに対して、キシレン10gを添加し、攪拌機でポリプロピレンが完全に溶解するまで室温で攪拌した。その後、キシレン溶液に窒素を20分間バブリングした。窒素雰囲気下、オイルバスを用いて反応系を138℃まで上昇させた。系内温度が138℃に到達後、アクリル酸2.0gと、ラジカル反応の開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15gをそれぞれ5回に分け、15分ごとに1時間かけて投入した。投入終了後、4時間攪拌を続け、4時間経過後、オイルバスを下げ、直ちに室温のトルエンを50ml加えた。トルエン溶液を600mlのメタノールに注ぎ、ポリプロピレンを沈殿させた後、当該ポリプロピレンを取り出し150mlのヘプタンに溶解した。ヘプタン溶液を分液ロートに移し50mlのメタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を3回繰り返した後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

得られたポリマーをIR測定したところ、 1710cm^{-1} 付近にカルボン酸に由来する吸

収が観測された。その吸収強度からアクリル酸の導入量を求めたところ、0.6個／鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、1022 cm^{-1} の結晶性ポリプロピレンに起因する吸収は観測されなかった。変性後、得られた変性ポリプロピレンをトルエンに溶解させ、IR測定により求められたカルボン酸量の30%を中和するだけの量のNaOHを含むメタノールを添加した。この溶液を実施例1と同様にして乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0124] (実施例9)

表1、表2の条件に変えた以外は、実施例8と同様の方法で変性ポリプロピレンを製造した後、 NH_3 で中和を行った後に、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0125] (実施例10)

表1に示す条件で、プロピレンの重合を行い、得られたポリプロピレン3gに対して、キシレン10gを添加し、攪拌機でポリプロピレンが完全に溶解するまで攪拌した。その後、トルエン溶液に窒素を20分間バブリングした。窒素雰囲気下、オイルバスを用いて反応系を138℃まで上昇した。系内温度が138℃に到達後、メチルアミノエチルアクリレート3.0gと、ラジカル反応開始剤として、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン0.20gをそれぞれ定量ポンプを使用して、1時間かけ投入した。投入終了後、4時間攪拌を続け10時間経過後、オイルバスを下げ直ちに室温のキシレンを50ml加えた。キシレン溶液を600mlのメタノールに注ぎ、ポリプロピレンを沈殿させた後、当該ポリプロピレンを取り出し、150mlのヘプタンに溶解した。ヘプタン溶液を分液ロートに移し、50mlのメタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を3回繰り返した後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

得られたポリマーをIR測定したところ、1740 cm^{-1} 付近にエステルに由来する吸収が観測された。その吸収強度から、メチルアミノエチルアクリレートの導入量を求めたところ、1.1個／鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、1022 cm^{-1} の結晶性ポリプロピレンに起因する吸収は観測されなかった。変性後、得られた

変性ポリプロピレンをトルエンに溶解させ、IR測定により求められたアミノ基と当量のHClを含むメタノールを添加した。この溶液を実施例1と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0126] (実施例11)

表1に示す条件で、プロピレンの重合を行い、実施例1と同様の操作で、表3に示す条件で、ポリプロピレンヘスチレンの導入を行った。得られたスチレン変性ポリプロピレンを乾燥させ、クロロホルムに溶解した。変性ポリプロピレンのクロロホルム溶液を0℃に冷却し、クロスルホン酸を添加し、0℃で30分反応を行った。ついで、NaOHのエタノール溶液を添加し、中和を行った。このポリマー溶液をメタノールに滴下し、ポリマーを沈殿、回収を行った。

得られたポリマーをトルエンに溶解させ、実施例1と同様の方法で乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0127] (実施例12)

実施例1と同様にして表1に示す条件でプロピレンの重合を行い、表3に示す条件でポリプロピレンへ変性剤(アクリル酸)を導入した。

変性終了後、IR測定を行い、変性剤導入量を定量し、結晶性ポリプロピレンに起因する吸収が観測されないことを確認した。

さらに得られた変性ポリプロピレンを実施例1と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0128] (実施例13)

実施例1と同様にして表1に示す条件で、プロピレンの重合を行い、表3に示す条件で、ポリプロピレンへ酢酸ビニルを導入した。得られた酢酸ビニル変性ポリプロピレンをトルエンに溶解させ、NaOHのメタノール溶液を添加し、40℃で2時間反応(鹸化)を行った。このポリマー溶液をメタノールに滴下し、ポリマーを沈殿回収した。

得られたポリマーをIR測定したところ、水酸基の強い吸収が観測された。ポリマーをトルエンに溶解させ、実施例1と同様の方法で乳化を行った。乳化直後の乳化物の

状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0129] (実施例14、15)

実施例1と同様にして表1に示す条件で、プロピレンの重合を行い、2種類のモノマーを使用して表3に示す条件で、ポリプロピレンへの官能基の導入、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0130] (実施例16)

活性水素含有変性剤の有機Alによる錯化

十分に窒素置換した1000mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを400ml入れ、1000mmolの $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ を導入した。 -78°C に冷却し、ヒドロキシエチルメタクリレート500mmolを2時間かけて滴下した。滴下中は反応系を -78°C に保った。滴下終了後、攪拌しながら、反応系を室温までゆっくりと昇温した。

プロピレンのリビング重合

窒素ガスで十分に置換した2000mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを入れ、 -78°C に冷却した。同温度でプロピレン10molを加え、トルエンに液化溶解した。次に、125mmolの $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ のトルエン溶液、12.5mmolのアニソールのトルエン溶液、ならびに12.5mmolのバナジウムトリスアセチルアセトナートのトルエン溶液を加えた。この時の系内の液量は1250mlであった。バナジウムトリスアセチルアセトナートの添加と同時に攪拌を行い重合を開始した。 -78°C で2時間プロピレンの重合を行った。

ヒドロキシエチルメタクリレートの有機アルミニウム錯化物とリビングポリプロピレンとの反応

上記の -78°C に冷却されたプロピレンの重合系に、先に調製したヒドロキシエチルメタクリレートの有機アルミニウム錯化物を添加し、 -60°C まで昇温し、3時間反応させた。その後、 -60°C に冷却した5Lのメタノール中に反応溶液を入れ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをメタノールで5回洗浄し、室温で乾燥した。

得られたポリマーの収量は9.6gであった。得られたGPC曲線は単峰性であり、重量平均分子量Mwは21000、Mw/Mnの値は1.1と単分散に近い値であった。こ

のポリマーをIR分析したところ、 1740cm^{-1} 付近にエステル吸収に基づくピークが観測された。その吸収強度から、メタクリル酸誘導体の導入量を求めたところ、1.3個／鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、及び 1022cm^{-1} の結晶性ポリプロピレンに起因する吸収は観測されなかった。この溶液を実施例1と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0131] (実施例17)

活性水素含有変性剤の有機Alによる錯化

十分に窒素置換した200mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを80ml入れ、110mmolの $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ を導入した。 -78°C に冷却し、アクリル酸100mmolを3時間かけて滴下した。滴下中は反応系を -78°C に保った。滴下終了後、攪拌しながら、反応系を室温までゆっくりと昇温した。

プロピレンのリビング重合

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付きステンレス製オートクレーブにトルエン150mlと2mol/lの $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ のトルエン溶液100mlを入れ、プロピレン8.3molを導入した後、攪拌しながら -60°C に冷却した。 -60°C を維持したまま、0.1mol/lのトリス(2-メチル-1,3-ブタンジナオト)バナジウムのトルエン溶液50mlを加え、3.0時間重合を行った。

アクリル酸の有機アルミニウム錯化物とリビングポリプロピレンとの反応

-60°C に冷却されたプロピレン重合系に、先に調製したアクリル酸の有機アルミニウム錯化物を添加し、3時間反応させた。その後、 -60°C に冷却した1Lのメタノール中に反応溶液を入れ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをメタノールで5回洗浄し、室温で乾燥した。

得られたポリマーの収量は42gであった。そのGPC曲線は単峰性であり、重量平均分子量Mwは42000、Mw/Mnの値は1.3であった。このポリマーをIR分析したところ、 1710cm^{-1} 付近にカルボン酸に由来する吸収ピークが観測された。その吸収強度から、アクリル酸の導入量を求めたところ、6.9個／鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、及び 1022cm^{-1} のポリプロピレンの結晶部に起因

する吸収は観測されなかった。

この変性ポリプロピレンを実施例1と同様にして、乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0132] (実施例18)

アルカジエニルアルコールの有機Alによる錯化

十分に窒素置換した500mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを150ml入れ、220mmolの $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ を導入した。 -40°C に冷却し、2, 7-オクタジエン-1-オール200mmolを10時間かけて滴下した。滴下中は反応系を -40°C に保った。滴下終了後、攪拌しながら、反応系を室温までゆっくりと昇温した。

2, 7-オクタジエン-1-オールの有機アルミニウム錯化物とプロピレンとの共重合

窒素ガスで十分に置換した2Lの攪拌機付きフラスコにトルエンを入れ、 -48°C に冷却した。同温度でプロピレン4. 2molを加え、トルエンに液化溶解した。次に、50mmolの $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ のトルエン溶液、5mmolのアニソールのトルエン溶液を加えた。次に、上記で調製した2, 7-オクタジエン-1-オールの有機アルミニウム錯化物を全量導入した。さらに5mmolのバナジウムトリスアセチルアセトナートのトルエン溶液を加えた。この時の系内の液量は1Lであった。バナジウムトリスアセチルアセトナートの添加と同時に攪拌を行い、重合を開始した。 -48°C で2時間プロピレンの重合を行った。

その後、 -60°C に冷却した2Lのメタノール中に反応溶液を入れ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをメタノールで5回洗浄し、室温で乾燥した。

得られたポリマーの収量は6. 1gであった。得られたポリマーのGPC曲線は単峰性であり、数平均分子量Mnは18000、 M_w/M_n の値は1. 5であった。

このポリマーをIR分析したところ、 $3200\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 付近にOHの伸縮振動に基づくブロードな吸収が観測された。また、770、842、870、998、 1022cm^{-1} の結晶性ポリプロピレンに起因する吸収は観測されなかった。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、2, 7-オクタジエン-1-オールの導入量を定量したところ、5. 6個/鎖であることが明らかとなった。この溶液を実施例1と同様にして、乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0133] (比較例1)

表2に示す条件で実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行い、表4に示す条件でポリプロピレンへの官能基導入反応を行ったのち、アセトンで洗浄して、変性ポリプロピレンを得た。

得られた変性ポリプロピレン3gをトルエン27gに分散させた。ホモジナイザーを用いて水120gを20000rpmで撹拌しながら、変性ポリプロピレンのトルエン分散液を徐々に添加し、添加終了後、3分間撹拌を継続し、乳化物を別容器に移して昇温し、水、トルエンを135g留去したところで、留去を終了し、乳化物を得た。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0134] (比較例2)

表2、表4の条件とした以外は比較例1と同様にして、プロピレンの重合、変性、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0135] (比較例3)

実施例1と同じ条件でプロピレン重合を行った後、変性剤を添加せずに表4に示した反応条件で処理した。さらに得られたポリマーを実施例1と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0136] (比較例4〜8)

実施例1と同じ条件でプロピレンの重合を行い、表4に示す条件でポリプロピレンへ各種変性剤を導入した。さらに得られた変性ポリプロピレンを実施例1と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

[0137] [表1]

実施例	触媒(mmol)	助触媒(mmol)	電子供与体(mmol)	温度(°C)	時間(h)	収量(g)	Mw ×10 ⁻⁴	Mw/Mn	[η]
1	V(mbd) ₃ /(5.0)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/(200)	-	-78	1.5	5.5	0.6	1.5	0.79
2	V(mbd) ₃ /(0.7)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/(60)	フタル酸ジイソブチル(12)	-60	8.0	46.0	13.0	1.4	0.80
3	V(acac) ₃ /(5.0)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/(250)	-	-78	3.0	9.4	2.6	1.1	0.81
4	V(acac) ₃ /(5.0)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/(50)	メタノール(5.0)	-78	15.0	43.0	10.0	1.1	0.79
5	V(acac) ₃ /(10)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Br/(50)	-	-78	8.5	5.2	1.0	1.2	0.66
6	V(acac) ₃ /(1.0)	Al(C ₂ H ₅) _{1.5} Cl _{1.5} /(30)	-	-60	8.0	43.0	10.0	1.7	0.82
7	V(acac) ₃ /(5.0)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂ /(50)	-	-78	8.0	9.7	3.7	2.0	0.82
8	VCl ₄ /(10.0)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/(50)	7-ノール(5.0)	-78	1.0	23.0	4.5	1.5	0.87
9	VCl ₄ /(10.0)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Br/(50)	-	-78	15.0	8.7	0.7	2.0	0.65
10	VCl ₄ /(10.0)	Al(C ₂ H ₅) _{1.5} Cl _{1.5} /(50)	-	-78	2.5	57.0	2.6	1.7	0.83
11	VOCl ₃ /(1.0)	Al(C ₂ H ₅) _{1.5} Cl _{1.5} /(10)	-	-78	2.0	88.0	3.2	2.0	0.85
12	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ /(5.0)	Al(C ₂ H ₅) _{1.5} Cl _{1.5} /(60)	-	21	8.0	34.0	2.5	1.9	0.32
13	t-BuNSiMe ₂ FluTiMe ₂ /(0.002)	B(C ₆ F ₅) ₃ /(0.004)+Al(n-C ₈ H ₁₇) ₂ Cl/(0.04)	-	40	1.0	9.6	8.6	1.6	0.75
14	t-BuNSiMe ₂ FluTiMe ₂ /(0.001)	Dry-MMAO/(8.0)	-	0	1.0	5.7	19.0	1.3	0.79
15	V(mbd) ₃ /(0.7)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/(60)	フタル酸ジイソブチル(12)	-60	8.0	46.0	13.0	1.4	0.80
16	V(acac) ₃ /(12.5)	Al(i-C ₄ H ₉) ₂ Cl/(125)	7-ノール(12.5)	-78	2.0	9.6	21.0	1.1	0.80
17	V(mbd) ₃ /(5)	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/(200)	-	-60	3.0	42.0	4.2	1.3	0.80
18	V(acac) ₃ /(5.0)	Al(i-C ₄ H ₉) ₂ Cl/(50)	7-ノール	-48	2.0	6.1	18.0	1.5	0.79

[0138] [表2]

比較例	触媒 (mmol)	助触媒 (mmol)	電子供与体 (mmol)	温度 (°C)	時間 (h)	収量 (g)	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$[\eta]$
1	$Me_2C(Cp,Flu)ZrMe_2/(0.001)$	$B(C_6F_5)_3/(0.004)+Al(n-C_8H_{17})_2Cl/(0.04)$	-	60	2.0	4.3	9.4	1.8	0.94
2	Mg担持Ti触媒	$Al(C_2H_5)_3$	シラン化合物	70	1.0	190.0	14.0	5.7	0.09
3~8	実施例1と同じ重合条件								

[0139] [表3]

実施例	変性剤/(g)	ラジカル反応開始剤/(g)	溶媒/(g)	温度 (°C)	時間 (h)	導入力 (mol/mol-PP)
1	メタクリル酸(3.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.15)	ヘプタン(10)	93	3.0	3.3
2	ヒドロキシエチルアクリレート(3.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.15)	デカン(10)	93	5.0	4.6
3	アクリルアミド(2.5)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-ｔ-ブチルパーオキシヘキサノエート(0.05)	キシレン(15)	136	2.0	1.5
4	ポリエチレングリコールアクリレート(5.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.10)	ヘキサノ(10)	80	3.0	5.5
5	アクリロニトリル(1.5)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.05)	トルエン(10)	93	4.0	2.6
6	フマル酸(5.0)	アゾビスイソブチロニトリル(0.50)	ヘキサノ(10)	60	5.0	8.6
7	アクリル酸(2.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.15)	トルエン(15)	106	4.0	3.5
8	アクリル酸(2.0)+NaOH中和(30%)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.15)	キシレン(10)	138	4.0	0.6
9	アクリル酸(2.0)+NH ₃ 中和(30%)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.15)	キシレン(10)	106	5.0	1.9
10	メチルアミエチルアクリレート(3.0)+HCl中和	2,5-ジメチル-2,5-ジ-ｔ-ブチルパーオキシヘキサノエート(0.20)	キシレン(10)	138	10.0	1.1
11	スチレン(1.0)+スルホン化	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.05)	トルエン(15)	60	4.0	3.2
12	アクリル酸(5)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(1)	デカン(15)	106	2.0	6.1
13	酢酸ビニル(5.0)+酸化	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.50)	トルエン(15)	93	3.0	2.1
14	メタクリル酸(2.5)/イソブチルメタクリレート(2.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.15)	トルエン(15)	93	10.0	4.3
15	アクリル酸(1.0)/ブタンジオールジアクリレート(2.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(0.10)	トルエン(10)	93	4.0	2.5
16	ヒドロキシエチルメタクリレート	-	トルエン	-60	3.0	1.3
17	アクリル酸	-	トルエン	-60	3.0	6.9
18	2,7-オクタジエン-1-オール	-	トルエン	-48	2.0	5.6

a) ポリプロピレン-分子当りの導入力

[0140] [表4]

比較例	変性剤/(g)	ラジカル反応開始剤/(g)	溶媒/(g)	温度 (°C)	時間 (h)	導入手量 (mol/mol-PP)
1	アクリル酸(2.0)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサノ(0.05)	デカン(200)	174	5.0	1.8
2	ヒドロキシエチルアクリレート(3.0)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサノ(0.05)	デカン(200)	174	5.0	1.4
3	—	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサノ(0.05)	トルエン(10)	138	5.0	~0
4	メタクリル酸(0.3)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.10)	トルエン(10)	106	8.0	0.4
5	ポリエチレングリコールアクリレート(3.0)	アジビスイソブチロニトリル(0.05)	ヘプタン(20)	60	5.0	0.3
6	メチルメタクリレート(2.5)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.15)	トルエン(10)	93	4.0	1.8
7	スチレン(1.5)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.20)	ヘプタン(10)	93	5.0	2.1
8	酢酸ビニル(5.0)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.50)	トルエン(15)	93	3.0	2.1

a) ポリプロピレンー分子当りの導入手量

[0141] [表5]

サンプル番号	乳化直後の乳化物の状況	乳化状態の安定性(1ヶ月後)
実施例1	分散良好	◎
実施例2	分散良好	◎
実施例3	分散良好	○
実施例4	分散良好	◎
実施例5	分散良好	○
実施例6	分散良好	◎
実施例7	分散良好	◎
実施例8	分散良好	◎
実施例9	分散良好	◎
実施例10	分散良好	◎
実施例11	分散良好	◎
実施例12	分散良好	◎
実施例13	分散良好	◎
実施例14	分散良好	○
実施例15	分散良好	○
実施例16	分散良好	○
実施例17	分散良好	○
実施例18	分散良好	○
比較例1	分散不良	×
比較例2	分散不良	×
比較例3	分離、ホリマー膜形成	×
比較例4	分散良好	×
比較例5	分散良好	×
比較例6	分離、ホリマー膜形成	×
比較例7	分散不良	×
比較例8	分散不良	×

[0142] 上記の実施例1～18から、ラセミダイアド[r]が0.12～0.88のポリプロピレンに、

親水性官能基が平均0.5個以上導入された変性ポリプロピレンを水に分散させた本発明の乳化物が、優れた乳化安定性を有することが分かる。

これに対して、比較例1、2では、ポリプロピレンが0.12未満のラセミダイアド[r]であるか、又は[r]が0.88を超えるために、親水性官能基が平均0.5個以上導入された変性ポリプロピレンであっても乳化安定性が悪く、また、比較例3〜8では、ポリプロピレンに親水性官能基が導入されないか、導入量が平均0.5個未満であるために乳化安定性が悪いという結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明の乳化組成物は、安定性が非常に高いことから、塗料、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インク、接着剤、相溶化剤及びそれらの中間原料として使用することができ、工業的価値は極めて大きい。

請求の範囲

- [1] 変性ポリプロピレンを水中に分散させ乳化した変性ポリプロピレンの乳化組成物であって、
- 変性ポリプロピレンは、ラセミダイアド分率[r]が0.12～0.88のポリプロピレン1分子鎖当り親水性官能基を平均0.5個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。
- [2] ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が5g以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする請求項1に記載の変性ポリプロピレンの乳化組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/10, 23/26, 51/06, C08F8/00, 255/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/10, 23/26, 51/06, C08F8/00, 255/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-25364 A (Hymonto Inc.), 01 February, 1994 (01.02.94), All references & EP 485983 A1 & IT 1245846 B	1,2
A	JP 8-176374 A (Ube Industries, Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), All references (Family: none)	1,2
A	JP 5-59236 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 March, 1993 (09.03.93), All references (Family: none)	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 September, 2004 (21.09.04)Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-238619 A (Tonen Chemical Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), All references (Family: none)	1,2
P,A	JP 2004-115712 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 April, 2004 (15.04.04), All references	1,2
P,A	JP 2004-35623 A (Tonen Chemical Corp.), 05 February, 2004 (05.02.04), All references	1,2

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/009708

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08L23/10, 23/26, 51/06,
 C08F8/00, 255/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08L23/10, 23/26, 51/06,
 C08F8/00, 255/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-25364 A (ハイモント、インコーポレーテッド) 1994.02.01, 全文献 & EP 485983 A1 & IT 1245846 B	1, 2
A	JP 8-176374 A (宇部興産株式会社) 1996.07.09, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 5-59236 A (三洋化成工業株式会社) 1993.03.09, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
PA	JP 2003-238619 A (東燃化学株式会社) 2003.08.27, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.09.2004

国際調査報告の発送日 12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 中島 庸子

4 J 8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ミリーなし)	
PA	JP 2004-115712 A (三菱化学株式会社) 2004. 04. 15, 全文献	1, 2
PA	JP 2004-35623 A (東燃化学株式会社) 2004. 02. 05, 全文献	1, 2